T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEK MOLEKÜLLÜ TABAKALARIN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

İlkay Hilal GÜBBÜK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Konya, 2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEK MOLEKÜLLÜ TABAKALARIN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

İlkay Hilal GÜBBÜK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, ../ /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Danışman)

Prof. Dr. Salih YILDIZ
(Üye)

Prof. Dr. Tevfik ATALAY
(Üye)

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA
(Üye)

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
(Üye)

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TEK MOLEKÜLLÜ TABAKALARIN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

İlkay Hilal GÜBBÜK
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2006, Sayfa:151

Jüri:
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Danışman)
Prof. Dr. Salih YILDIZ (Üye)
Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Üye)
Prof.Dr.Yüksel SARIKAYA (Üye)
Prof: Dr. Mustafa YILMAZ (Üye)

Bu çalışmada silanlama vasıtası olan 3- kloropropiltrimetoksi silan, silika jel yüzeyine kovalent olarak bağlanmış ve ardından 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohirazon (I), izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II), benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) molekülleri immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonları infrared spektroskopisi termogravimetri, taramalı elektron mikroskobu, elementel analiz cihazları ile karakterize edilmiştir. Her bir yeni adsorban için Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu metal iyonu için adsorpsiyona, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Kesikli kap adsorpsiyon çalışmasının sonuçları Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygulanmıştır. Her bir adsorban için Cu(II) metal iyonlarının sorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyum içinde olarak bulunmuştur. Bu izotermin uygun olup olmadığı Scatchart eğrileri çizilerek doğrulanmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinden Cu(II) iyonlarının yüzeye kimyasal reaksiyon ile tutunduğu sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyon termodinamiği detaylı olarak çalışılmıştır. Termodinamik parametreler, ΔH^o, ΔG^o, ΔS^o deneysel sonuçların grafiklere uygulanması ile hesaplanmıştır. Sentezlenmiş olan her bir yeni adsorban maddenin adsorpsiyon çalışması endotermik olarak bulunmuştur. ΔG^o değeri ise immobilize yüzeylerde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun kendiliğinden yürüyen mekanizma ile gerçekleştiğini göstermiştir. Son olarak ΔS^o her bir adsorban için pozitif olarak bulunmuştur.

Bunlara ilave olarak, adsorpsiyon çalışması sürekli sistem veya kolon prosesi ile de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Origin 6 programına aktarılarak Breakthrough eğrileri çizilmiştir. Eğrilerin alanlarını hesaplamak sureti ile Cu(II) iyonunun mmol metal iyonu/g adsorban miktarları hesaplanmıştır. Bu değerlerin deney koşullarındaki parametreler ile değişimi grafikler ile gösterilmiştir.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

FUNCTONALIZATION OF MONOLAYERS AND THEIR APPLICATIONS

İlkay Hilal GÜBBÜK

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2006, Pages:151

Jury:
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Supervisor)
Prof. Dr. Salih YILDIZ (Member)
Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Member)
Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA (Member)
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ (Member)

In this study, a silylant precursor agent 3-chloro trimethoxysilane was covalently anchored onto silica gel surface followed by 4-chloroisonitroacethophenone 4-aminobenzylhydrazone, isonitroacetophenone 4-4-aminobenzylhydrazone, benzophenon 4-aminobenzylhydrazone molecules immobilized. The immobilization reaction was confirmed through infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning electron microscopy, elemental analysis instruments. Each new adsorbent was evaluated for adsorption of Cu(II) metal ion. For this metal ion the effects of solution adsorbent quantity, sorption time, pH, metal ion concentration and temperature on the adsorption were investigated. Data obtained from batch studies were evaluated by Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. It was observed that sorption behavior of each adsorbent for Cu(II) metal ions were fitted to the Langmuir isotherm. The isotherms were examined by Scatchart plot analysis whether it fits well or not. From the adsorption isotherms, it was concluded that Cu(II) was sorbed via chemical interactions.

The thermodynamics of sorption were studied in detail. Thermodynamic parameters ΔH^o, ΔG^o, ΔS^o, were calculated from graphical interpretation of the experiment data. For each new adsorbent standard heat for adsorption (ΔH^o) was found to be endothermic for adsorption processes. ΔG^o values indicated that adsorption process for Cu(II) on immobilized silica gels are spontaneously occurred. Moreover calculated ΔS^o value was found to be positive for adsorption process.

I addition, the adsorption process was also studied by column process. The results were interpreted by breakthrough curves using Origin 6, software program. The curves was analyzed by calculating of area under the breakthrough curves and the value of adsorption of Cu(II) was calculated as mmol metal ion /g adsorbent. These values were represented with this graphics.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde ve yürütülmesinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. İmren HATAY'a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullanmış olduğum Schiff bazı bileşiklerin sentezini yapan Yrd. Doç. Dr. Ramazan Güp'e, immobilizasyon işlemleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a, Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a ve Arş. Grv. Ziya Erdem KOÇ'a adsorpsiyon çalışmalarında tecrübelerinden yararlandığım Arş. Grv. Dr. Gülşin ARSLA'a, HPLC çalışmaları için sabır ile desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Hüseyin KARA ve Yüksek Lisans Öğrencisi Meliha KUTLUCA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve ilgi ve alakalarını esirgemeyen Anabilim Dali Başkanımız Prof. Dr. Salih YILDIZ'a ve Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a, Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren anneme, babama, kardeşime ve sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İlkay Hilal GÜBBÜK

Konya, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET I

ABSTRACT III

ÖNSÖZ V

İÇİNDEKİLER VI

1.GİRİŞ 1

1.1. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA (SELF -ASSEMBLY) 2

1.2. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALAR 2

(SELF ASSEMBLED MONOLAYERLAR (SAMS)) 2

1.3. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALAR İÇİN KULLANILAN ADSORBAN YÜZEYLER 4

1.4. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKANIN, ADSORBAN YÜZEYİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI 8

1.4.1. Metal yüzeyler üzerine organosülfür 9

1.4.2. Oksit yüzeyleri üzerine organosilan 10

1.4.3. Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları 11

1.5. SİLİKA JEL YÜZEYİNİN MODİFİKASYONLARI 12

1.5.1.Fiziksel modifikasyon 13

1.5.2. Kimyasal modifikasyon 14

1.6. İNCE FİLM HAZIRLAMA TEKNİKLERİ 16

1.6.1.Vakum altında termal buharlaştırma tekniği 16

1.6.2. Manyetik alan yayma tekniği 17

1.6.3. Langmuir-Blodgett tekniği 17

1.7. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA PRENSİBİ 18

1.8. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALARIN KULLANIM ALANLARI 20

1.9. SİLİKA JEL 20

1.10. SİLİKA JEL YÜZEYİ 23

1.11. INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (IR) İLE KARAKTERİZASYON 24

1.12. OKSİMLER 25
1.12.1.Oksimler ve özellikleri 25
1.12.2. Oksimlerin kompleksleri 26
1.12.3. Oksimlerin kullanım alanları 27
1.13. ADSORPSİYON 27
1.13.1. Adsorpsiyon izotermleri 29
1.13.1.1. Langmuir izotermi 30
1.13.1.2. Freundlich izotermi 31
1.13.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi 33
1.13.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu 35
1.13.2.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon 35
1.13.2.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon. 35
1.13.3. Adsorpsiyonun termodinamiği 36
1.13.4. Kromatografik Ayırmalar 38
1.13.4.1. Kolon kromatografisi 38
1.13.4.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografi 39
(HPLC) 39
1.13.4.2.1. HPLC cihazının kısımları 40
1.13.5. Breakthrough Eğrileri 41
1.13.5.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi 42
1.13.5.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi 48
1.13.5.3. Sıyrılma basamağındaki breakthrough eğrisi 49
1.13.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) 50

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI 52

2.1. KAYNAK ARAŞTIRMASI 52
2.1.1. kendiliğinden toplanan tekli tabakalar ile ilgili makaleler 52
2.1.2. silika jel yüzeyi üzerine oluşturulan tekli tabakalar ile ilgili makaleler .. 58
2.2. ÇALIŞMANIN AMACI 71

3. MATERYAL VE METOT 72

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 72
3.1.2. Silika jel Yüzeyin aktifleştirilmesi 73

3.3. KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR 74
3.4. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI 74
3.4.1. Silanlama çözeltileri 74
3.4.2. Kesikli kap adsorpsiyon çalışması için çözeltilerin hazırlanması 74
3.5. YÜZEYİN SİLANLANMASI 75
3.5.1. 3-Kloropropiltrimetoksi silan ile silanlama 75
3.6. SİLİKAJEL YÜZEYİNE TEKLİ TABAKALARIN HAZIRLANMASI 76
3.6.1. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (I) bileşiğinin immobilizasyonu 76
3.6.2. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II) bileşiğinin immobilizasyonu 77
3.6.3. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşiğinin İmmobilizasyonu 78
3.7. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKANIN KARAKTERİZASYONU 79
3.7.1. Infrared spektroskopisi ile yüzey karakterizasyon 79
3.7.2. Elementel analiz ile karakterizasyon 80
3.7.3. Termogravimetrik Analiz ile Karakterzasyon 80
3.7.4. Taramalı elektron mikroskobu ile karakterizasyon 81
3.7.5. Işık mikroskobu ile yüzey modifikasyonunun görüntülenmesi 82
3.8. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALARIN ADSORPSİYON ÇALIŞMASI 83
3.8.1. Kesikli yöntem adsorpsiyon çalışması 83
3.8.2. Bakır sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi 83
3.8.3.Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi 83
3.8.4.Metal sorpsiyonuna pH nın etkisi 84
3.8.6. Metal sorpsiyonuna konsantrasyon etkisi 85
3.8.5. Metal sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 85
3.9. SÜREKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI 86

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 88

4.1. SİLİKA YÜZEYİNİN KARAKTERİZASYONU 88
4.1.1. Infrared spektroskopisi ile karakterizasyonu 88
4.1.2. Elementel analiz ile karakterizasyon 93
4.1.3. Termogravimetrik Analiz ile Karakterzasyon 93

4.1.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) İLE KARAKTERİZASYON 99
4.1.5. Işık mikroskobu ile yüzey modifikasyonunun görüntülenmesi 101
4.2. ADSORPSİYON ÜZERİNE SORBENT MİKTARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ 104
4.3. ADSORPSİYON ÜZERİNE TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ 106
4.4. ADSORPSİYON ÜZERİNE pH ETKİSİNİN İNCELENMESİ 108
4.5. ADSORPSİYON ÜZERİNE KONSANTRASYON ETKİSİ 110
4.6. ADSORPSİYON ÜZERİNE SICAKLIK ETKİSİNİN İNCELENMESİ 112
4.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 113
4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi 114
4.7.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 118
4.7.3. D-R Adsorpsiyon İzotermi 121
4.7.4. Scatchart eğrileri 123
4.8. ADSORPSİYONUN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ 125
4.9. SÜREKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI 128
4.10. BESLEME BASAMAĞINDA BREAKTHROUGH EĞRİLERİ 129
4.10.1. Konsantrasyon etkisi 129
4.10.2. Sıcaklık etkisi 131
4.10.3. pH etkisi 133
4.11. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 135
4.11.1. pH etkisi 135
4.11.2. Konsantrasyon etkisi 135
4.11.3. Sıcaklık etkisi 136
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 137
6. KAYNAKLAR 140

1.GİRİŞ

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması konusu, teknolojik olarak geniş bir araştırma sahasına sahip olmasının yanında maliyeti oldukça yüksek geri kazanım proseslerine ihtiyaç duymaktadır (Lee ve ark., 2001). Metallerin çoğunun farklı seviyede toksik özellik içermesi sebebi ile biyolojik sistemlere etkileri de farklı olmaktadır. Bu nedenle çevrenin temizlenmesi ve kirliliklerin azaltılması için analitik alanda farklı çalışmalar yapılmaktadır. Metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması için, çöktürme, reçine kullanımı, membran filtrasyon ve adsorpsiyon teknikleri gibi pek çok metot uygulamaya konulmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla adsorban madde olarak kullanılan bileşikler arasında, suda bulunan farklı iyonları adsorplama kapasiteleri sebebi ile aktif kömür ve çamur kullanılmıştır. Ancak bu adsorbanlar gözenek yapılarının uniform olmaması ve çok düşük seçiciliğe sahip olmaları gibi sebeplerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Bu düşüncelerden yola çıkarak çözücülerden ve sulardan değerli maddelerin geri kazanılması ve toksik özellik taşıyan maddelerin uzaklaştırılması için yeni adsorban geliştirme çalışmaları yapılmıştır (Prado ve ark., 2001; Sales ve ark., 2003; Zolfigol ve ark., 2002). Katı destek madde üzerine kovalent bağlanma yolu ile gelişmiş ve yüksek seçimliliğe sahip adsorban materyaller elde edilebilmektedir. Bu sebeple inorganik oksitler ve organik polimerler kullanılmıştır ve bu yapılar çeşitli şelatlaştırıcı gruplar kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir (Borgo ve Gushikem, 2002; Zaporozhets ve Tsyukalo, 2002; Prado ve Airoldi, 2000; Goswami ve Singh, 2002). Bu önemli destek maddeleri arasında silika jel, yüksek termal özelliği, kimyasal ve mekanik sağlamlığı ve fonksiyonel bileşikler ile kimyasal modifikasyona elverişli olması sebebi ile önemli bir yere sahiptir (Santos ve ark., 2001; Vieira ve ark., 1998; Cestari ve ark., 2001).

Destek maddelerin yüzeyleri üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran molekülleri bağlayarak, bu yapılar modifiye edilmektedir. Modifikasyon işlemleri için en önemli metotlardan birisi kendiliğinden toplanma (self assembly) işlemidir.

1.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)

Atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve bazı belli yapıların herhangi bir dış müdahale olmaksızın kendilerini düzenli bir molekül geometrisine sahip olacak şekilde düzenlemeleri işlemi *kendiliğinden toplanma* (self assembly) olarak tarif edilmektedir. Kendiliğinden toplanma, bir destek maddesi yüzeyine nanometre boyutta moleküllerin kovalent olarak bağlanarak yeni yapı oluşturulması işlemidir.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örneklerden bazıları aşağıda sıralanmıştır;

- Kristallerin büyümesi
- Sıvı kristallerin oluşumu
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmaları

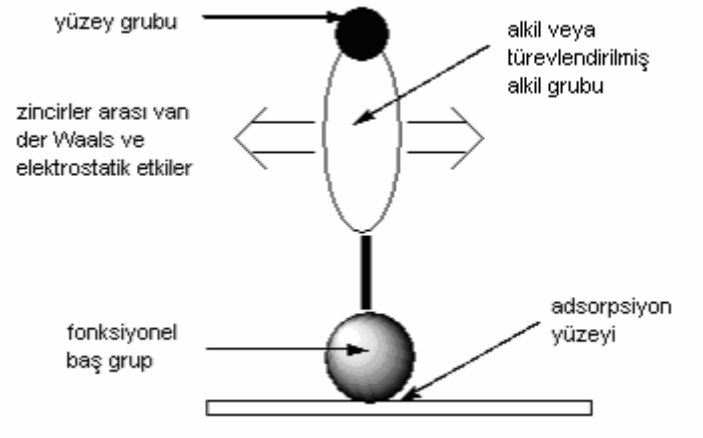
1.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar

(self assembled monolayerlar (SAMs))

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, organik çözücü içinde çözünmüş olan yüzey aktif maddelerin (surfaktanlar) çözeltisine katı adsorban maddenin daldırılması ile kendiliğinden meydana gelen moleküler yapılardır ve üç kısımda incelenebilir. Bu moleküler gruplar;

- Fonksiyonel baş grup
- Alkil zincirleri
- Yüzey grubu

olmak üzere isimlendirilmişlerdir (Ulman, A., 1991).



Şekil 1.1. Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi.

Şekil 1.1. üzerinde gösterilen ilk grup, yüzey üzerindeki kimyasal sorpsiyon ile çoğu egzotermik olan reaksiyonları gerçekleştiren fonksiyonel baş gruptur. Yüzey ile molekül arasındaki kuvvetli çekim sonucu, fonksiyonel baş grup ile yüzey arasında kimyasal bir bağ meydana gelir. Eğer hidroksilleşmiş yüzeyler üzerinde alkil-tri(kloro, amino…) silan bileşiklerinden biri bağlı ise kovalent Si-O bağı, altın yüzeyi üzerinde alkentiol bileşiği bağlı ise Au-S bağı, AgO/Ag yüzeyi üzerine karboksilik asit bileşiği bağlı ise iyonik $–CO_2^-Ağ^+$ bağı, bir miktar polarlık içermekle beraber, kovalent olarak meydana gelmektedir. Adsorban yüzey ile fonksiyonel baş grup arasındaki egzotermik etkileşiminin sonucu, moleküller yüzey üzerinde kendilerine bağlanmak için uygun bir yer bulmaya çalışır ve bu moleküller çözelti ortamında diğer molekülleri de iterek yüzeye adsorbe olmasını sağlar. Moleküler seviyede kendiliğinden toplanma olayının açıklanabilmesi için, son bağlanan grupların bazı yüzey hareketlerini gerçekleştirdiğini kabul etmek gerekir. London kuvvetleri ve van der Waals kuvvetleri gibi çekim güçleri, birbirine yeteri kadar yakın olan moleküllerin kendiliğinden bir araya gelerek köprü kurmaları neticesinde yüzeye uniform yapıda bağlanmasını sağlar (Gooding ve ark., 1997).

Tekli tabakalar üzerinde bulunan ikinci moleküler kısım alkil zincirleridir. Amphifilik hidrokarbon moleküllerinin kendiliğinden toplanması olayını sadece alkil zincirleri arasındaki etkileşim ile açıklamak mümkün olmayacağı için kimyasal sorpsiyon etkisi de düşünülmelidir. Bu gruba bağlı olan bir sonraki grup tekli

tabakanın yüzeyini oluşturur. Basit alkil zincirlerinin (C_nH_{2n+1}) oluşumunda en etkili kuvvet van der Waals etkileşimleridir. Diğer taraftan, bazı durumlarda, alkil zincirlerine polar bir grup bağlanırsa, van der Waals çekimlerinden daha önemli bir etki olan elektrostatik çekimler oluşmaktadır.

Tekli tabakaların üçüncü moleküler kısmı, uç kısımda yer alan ve fonksiyonelliği olan gruptur. Bu yüzey gruplarının oda sıcaklığında düzenli yapıda olmadığı, metil uçlu tekli tabaka yapılarda helyum kırınımı ve FTIR çalışmaları ile hidroksil uçlu yapılarda ise yüzey karakterizasyon çalışmaları ile açığa çıkarılmıştır (Ulman, A., 1991).

Katı destek maddelerden oluşmuş adsorban yüzeyler üzerine nanometre kalınlığında düzenli bir yapıya sahip organik filmlerin oluşturulması konusunda çalışmalar giderek yaygınlaşmıştır. Fonksiyonlu yüzeylere sahip tekli tabakalar (kendiliğinden oluşan tekli tabakalar), silan, $-NH_2$, -COOH, -SH gibi fonksiyonel grup bulunduran bileşiklerin Au, Cu, Ag, Pt, Hg, GaAs, cam, SiO_2 gibi destek yüzeyler üzerine immobilizasyonu ile oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu fonksiyonel yüzeyler, optik, manyetik, elektronik ve yüzey özelliklerinden faydalanılarak kataliz, yenilenebilir güç kaynakları, kimyasal sensörler, korozyon önleyici kaplamalar, nanoelektronik cihazların üretimi ve nanoteknoloji gibi çok geniş bir alanda kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca tekli tabakalar, günümüzde yaygın olarak toksik metallerin seçimli adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır. Bunun için destek madde yüzeyinin seçimlilik özellikleri çeşitli organik moleküller ile modifiye edilerek arttırılabilmektedir (Chaki ve ark., 2001).

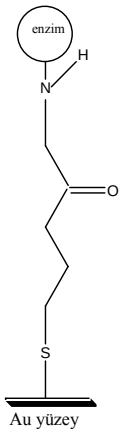
1.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler

Farklı yüzeyler üzerinde moleküler yapıda tekli tabaka oluşturma çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. İnce film oluşturmak için destek madde olarak, cam, quartz, alüminyum, krom, kalay gibi metallerin oksit formları ve (Al_2O_3/Al

gibi) hidrofilik yüzeyler kullanılmıştır. Bunların yanında, günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılan destek maddelerden biri de silika jeldir.

Adsorban yüzeylerinin kullanımdan önce çok dikkatli bir şekilde temizlenmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu işlem hem yüzeydeki kirlilikleri uzaklaştırmaya hem de yüzeyi hidrofilik hale getirmeye yardımcı olmaktadır. Cam veya silika jel gibi –Si içeren destek maddelerinin yüzeyleri genellikle 1 saat 120^{o}C de 4:1 oranında derişik H_2SO_4 ve H_2O_2 karışımı ile (pirana çözeltisi) muamele edilerek temizlenmektedir (Kim ve ark., 2004; Flink ve ark., 2001; Li ve ark., 2004). Bunun yanında 4 M NaOH ile veya derişik HCI ile bu yüzeylerin muamelesi sonucunda da temizlenmiş yüzeyler elde edilebilmektedir (Blount ve ark., 1980). Temizlenmiş silikon destek maddesini saf su içinde bekletilerek saklanması halinde temizlendikten 48 saat sonra bile hala hidrofilikliğini büyük oranda koruduğu belirtilmiştir. Silisyum dioksit (SiO_2) yüzeylerin pirana çözeltisi ile muamele edilmesi ile oluşan Si-OH gruplarının konsantrasyonunun, alkil zincirlerinin konsantrasyonuna eşit olduğu bulunmuştur (Ulman, 1996).

Altın yüzeyler spektroskopi çalışmaları için uygun bir destek maddesi oluşturmaktadır. Temizlenmiş altın yüzeyleri kolaylıkla kirlenebilir, bunun sonucunda oluşan filmler homojen olmayan değişken özellikli yüzeyler içerir. CVD (Chemical Vapour Depozition) prosesi ile cam yüzeyler üzerine altın moleküllerinin tekli tabaka oluşturma çalışmaları için, buharlaştırılmış altın molekülleri cam gibi katı bir destek yüzey üzerine yoğunlaştırılır. Daha sonra temizleme prosedürü olarak, su veya etanol ile bu maddeler muamele edilebilir. Eğer daha fazla temiz bir yüzey gerekli ise altın yüzeylerinin çok kısa bir süre pirana veya diğer temizleyici çözeltiler ile muamele edilebileceği belirtilmiştir. Ancak bu işlem yüzeylerin kalınlığını değiştirip uniform yapıyı bozabileceği için çok dikkatli uygulanması gerekmektedir (Berchmans ve ark., 2000). Au tekli tabaka yapıları bu şekilde temizlemenin yanında, CCI_3CH_3 ile 30 dakika muamele ederek veya argon plazması ile kısa sürede (3-5 dakika) temizlenebilir. Fakat her iki temizleme prosedürü de organik kirlilikleri yüzeyden temizlemesine rağmen hidrofilik yüzeyler oluşmasını sağlamazlar. Altın yüzeyi üzerine tekli tabaka oluşturma çalışmaları yapılmış (Gooding ve Hibbert, 1997), ve sonucunda kovalent bağlanma ile adsorban yüzeye glikoz oksidaz bileşiği bağlanarak enzim elektrodu oluşturulmuştur.

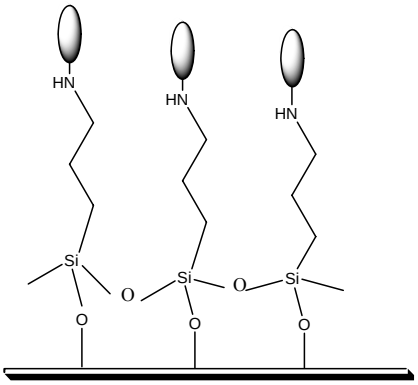


Şekil.1.2. Altın yüzeyine kovalent bağlanma ile enzim bağlanarak oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

Gümüş, (Ag/Si) yüzeyleri adsorban madde olarak kullanılırken, buharlaştırıcıdan alınır alınmaz hemen kullanılmasının gerektiği, bekletildiği taktirde CCI_3CH_3 veya argon plazması ile yüzey temizlenmesine ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir (Smith ve ark., 1984).

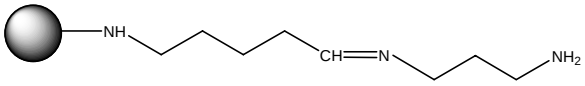
Galyum arsenit (GaAs), % 35-37 lik HCI çözeltisi ile 5 dakika ultrasonik banyoda bekleterek ya da pirana çözeltisi veya brom-metanol ile muamele edilerek temizlenebileceği ve hidrofilik hale getirilebileceği vurgulanmıştır (Abdelghani ve Jacquin, 2000; Ye ve ark., 2003).

Cam yüzeyler ise, derişik H_2SO_4 ve %30 H_2O_2 (4:1) karışımında, 120^oC de muamele edilerek temizlendiği ve aktive edildiği belirtilmiştir. Yüzeyin daha sonra sırası ile su, etanol ve aseton ile yıkandığı ve azot atmosferi altında kurutulduğu ifade edilmiştir. Flink ve ark., (2001), çalışmalarında pirana çözeltisi kullanarak aktive ettikleri cam yüzeyine silanlama vasıtası olarak 3-aminopropiltrimetoksi silan bileşiğini bağladıktan sonra boyar madde özelliği taşıyan çeşitli organik moleküller ile fonksiyonelleştirme özelliğini incelemişlerdir. Daha sonra bu yapıyı floresans mikroskobu kullanarak karakterize etmişlerdir.



Şekil 1.3. Cam yüzeyi üzerine oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

Ayrıca destek maddesi olarak cam yüzey yerine cam kürecikler de adsorban madde olarak kullanılmıştır. Aşağıda adsorban yüzey olarak cam kürecik kullanılarak hazırlanmış tekli tabaka yapıya bir örnek verilmiştir;



Şekil 1. 4. Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanmış tekli tabaka yapı (Liu ve ark., 2002).

Atomik olarak düzgün yüzeyli tekli tabakalar hazırlamak için, aktive edilmiş mika da oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2002). Al_2O_3 yüzeyler de tekli tabaka hazırlama çalışmaları için kullanıldığı görülmüştür (Wang ve ark., 2004).

Tekli tabaka oluşumu için, organik amphifilik yapıların saflığı çok önemlidir. Amphifilikler içinde herhangi bir kirlilik bulunduğu zaman, bu safsızlık çözünse bile yapı içinde bir miktar kalacaktır. Elde edilen tekli tabaka da bu oranda saf olmayacaktır. Oluşan moleküler tekli tabaka yapının saflığını tayin etmek için ne elementel analiz ne de proton NMR gibi spektroskopik yöntemler yeterli değildir. Bunu anlamanın tek yolu buharlaşabilen moleküller için gaz kromatografisi (GC),

polimer ve kompleks moleküller için yüksek basınçta sıvı kromatografisi (HPLC) metotlarıdır.

Adsorban yüzeyi için sağlanması gereken aynı temizlik kriterleri deney ortamında kullanılan organik çözücüler, inorganik asitler, bazlar, ilave edilen tuzlar, saf su ve son olarak kullanılan tüm cam malzemeler için de geçerlidir. Ancak, organik çözücüleri saflaştırmak için destilasyon metodu önerilmemektedir, çünkü laboratuarda gereken küçük bir miktar organik madde için büyük hacimde madde harcanmaktadır. Yüksek saflıkta çözücü elde etmenin en iyi yolu kuru bazik alümina kolonundan çözücüyü geçirmektir. Bazen tek bir uygulama yetersiz kalabilir ve elde edilen yarı saf çözücü aynı maddeleri kullanarak yeni hazırlanmış kolondan tekrar geçirilir. Daha sonra çözücü koyu renkli şişede, azot atmosferinde ve +4^{o}C de saklanmalıdır (Ulman, A.,1991).

Kendiliğinden oluşan tekli tabakaları sentezlemek için kullanılan katı destek maddeleri ve bu yüzeylere immobilize olan organik moleküllerin değiştirilmesi ile farklı amaçlara uygun ve değişik kullanım alanlarına sahip yapılar elde edilebileceği belirtilmektedir.

1.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakanın, Adsorban Yüzeyine Göre Sınıflandırılması

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka yapılar, adsorban yüzey ve bu yüzeye bağlı fonksiyonel grup ilişkisi temel alınarak sınıflandırılmıştır (Ulman, 1996).
Bu yapıları aşağıdaki gibi kategorize etmek mümkündür:

(a) Metal yüzeyler üzerine organosülfür
(b) Oksit yüzeyler üzerine organosilan
(c) Oksit yüzeyler üzerine organooksiasitler.

1.4.1. Metal yüzeyler üzerine organosülfür

Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metal yüzeyleri üzerine organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Sülfür bileşikleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için tekli tabaka olarak geniş bir alanda uygulanmaktadır (Bain ve ark., 1989). Bu uygulamalar arasında en çok araştırılan ve yer bulan proses Au üzerine alkantiol tekli tabakalarının hazırlanmasıdır. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri, Au üzerine alkantiollerin mükemmel bir şekilde tek tabaka oluşturması, iyi karakterize edilmesi, vakum altında buharlaştırılarak (CVD prosesi ile) Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama kolaylığıdır. Alkantiol tekli tabakaları etanol çözeltisi ortamında μM'dan mM' a değişen tiol konsantrasyonları ile kolaylıkla tekli tabaka oluşturulabilmektedir. Au yüzeyine tiol fonksiyonel baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ oluşması ile olmaktadır. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı yapıda kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğu belirtilmiştir.

Tiol molekülleri çözelti ortamında kendiliğinden tekli tabaka oluşturarak, çözeltiden altın yüzeyine kolaylıkla adsorbe olurlar. Oluşan tekli tabaka yapı yüzeyden dışarıya uzanan bir fonksiyonel gruba sahiptir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip tiol molekülleri kullanılarak oldukça farklı yapıda yüzey fonksiyonelliği elde edilebilir. Bu yüzden genellikle tekli tabaka oluşumundan sonra belli kimyasal reaksiyonlar ile fonksiyonel uç grupların modifiye edilebileceği belirtilmiştir.

Bazı fonksiyonelleştirici gruplar;

$-CH_3$

-OH

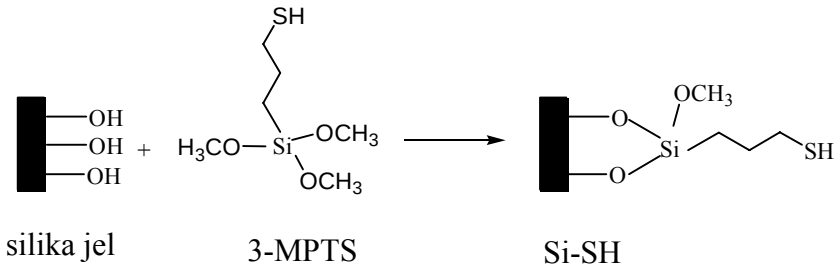
-COOH

$-(C=O)=CH_3$

$-OSO_3H$

şeklinde verilmektedir. Vieira ve ark., (1999), çalışmalarında metal iyonlarının adsorpsiyonu işleminde kullanacakları modifiye silika jel sentezlemişlerdir. Bu çalışmada aktif hale getirdikleri silika jel yüzeyine organosülfür molekülü olarak

kullandıkları 3- (trimetoksisily)propan-1-tiol (3-MPTS) bileşiğini immobilize etmişlerdir. Reaksiyon işlemi aşağıda gösterilmiştir;

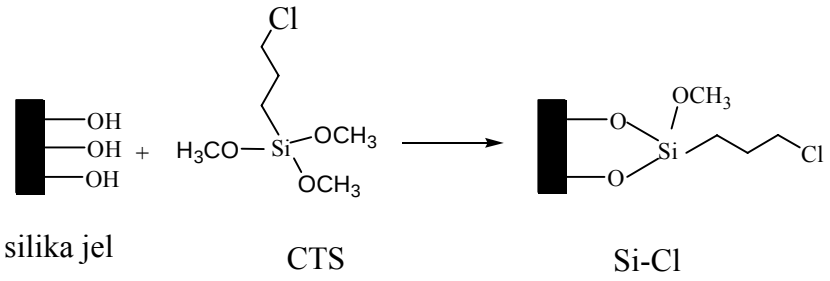


Şekil 1.5. (3-MPTS) molekülü ile silika jel yüzeyinin modifikasyonu (Vieira ve ark., 1999).

1.4.2. Oksit yüzeyleri üzerine organosilan

Adsorban yüzeyine bağlı olarak, kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, organosilan moleküllerinin oksit yüzeyleri üzerine bağlanması ile oluşturulmuştur. Bu bileşiklerin adsorban yüzeye bağlanabilmesi için yani yüzeyin fonksiyonellendirilebilmesi için öncelikle destek madde yüzeyinin hidrofilik hale getirilmesinin gerektiği belirtilmiştir. Daha sonra bu yüzeye organosilan bileşiği kemisorpsiyon metodu ile tekli tabaka oluşturulmuştur. Hidroksillenen oksit yüzeyleri, kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılmıştır. Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltriklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, Al_2O_3, silika jel oksitleri içeren yüzeylerin üzerine oluşturulmaktadır. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Yüzey üzerinde kimyasal sorpsiyon gerçekleştirmek için bulunan hidroksil yerleri bittikten sonra film oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon reaksiyonları ile ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanma yolu ile

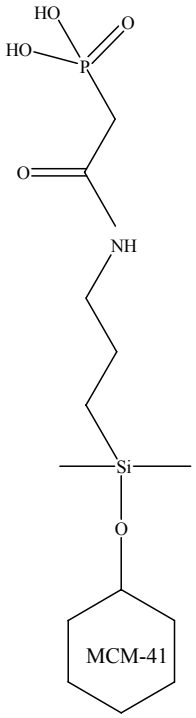
yüzeyde toplanır. Oksit yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemlerinin sulu ortamlarda kararsız olduğu vurgulanmıştır (Ulman, 1996). Sales ve ark., (2004), çalışmalarında organosilan molekülü olarak kullandıkları 3-kloropropiltrimetoksi silan molekülünü aktif silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. Aşağıda bu işleme ait reaksiyon görülmektedir;



Şekil 1.6. 3-kloropropiltrimetoksisilan molekülü ile modifiye edilmiş silika jel (Sales ve ark., 2004).

1.4.3. Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları

Organooksiasit moleküllerinin kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşturması ile ilgili pek çok örnek bulunmaktadır. Genellikle karboksilik asit ve fosfonik asit molekülleri, organooksiasit bileşiği olarak kullanılmaktadır. Oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerin oluşumu bir asit baz reaksiyonu ile başlar, reaksiyon sonucunda yüzey tuzu oluşmaktadır. Çünkü fosfonik asitler alkali ve geçiş metalleri için güçlü ligand özellikleri gösterir. Fosfonik asit kullanılarak oluşturulan kendiliğinden toplanan tekli tabakalar yüksek yüzey alanlı Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 ve SiO_2 substratlar üzerinde oluşturulmaktadır. Yantasee ve ark., (2004), çalışmalarında geniş yüzey alanına sahip hegzagonal gözenekli silika (MCM-41) yüzeyine karbamol fosfonik asit (asetamid fosfonik asit) molekülünü self assembly yani kendiliğinden toplanma metoduna göre immobilize etmişlerdir. Aşağıda immobilize olmuş silika görülmektedir:



Şekil 1.7. Asetamid fosfonik asit molekülü ile fonksiyonlandırılmış silika jel (Yantasee ve ark., 2004).

1.5. Silika Jel Yüzeyinin Modifikasyonları

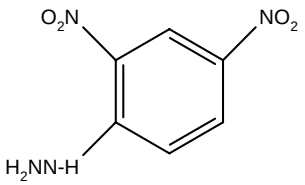
Silika jel yüzeyinin modifikasyonu, yüzeyin kimyasal bileşiminin tamamen değişmesine yol açan proseslerlerin tamamı ile ilgilidir. Adsorban yüzey ya fiziksel uygulamalar ile silika yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunun değişmesine yol açarak, ya da kimyasal uygulamalar ile silika yüzeyinin kimyasal yapısının değişmesi ile modifiye edilebilmektedir. Bu iki proses ile silika jel yüzeyi fiziksel olarak ve kimyasal olarak modifiye edilmiş olmaktadır. Silika yüzeyinde şelatlaşan moleküllerin kimyasal sorpsiyonu ile yüzeyin hareketsizlik, sağlamlık ve suda çözünmezlik gibi bazı özellikler kazandığı ve bu sebeple analitik uygulamalarda özellikle seçimlilik çalışmalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Jal ve ark., 2004). Yüzeylerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan en yaygın metodun immobilizasyon olduğu belirtilmiştir. Yüzey üzerindeki grupların adsorpsiyon,

elektrostatik etkileşim, -H bağı oluşumu veya diğer etkileşimler ile kolay bir şekilde bağlanabileceği ve bu yolla kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler elde edilebileceği bildirilmiştir. Basit bir şekilde, modifiye veya tekli tabaka oluşturmak için kullanılacak molekülleri içeren çözeltinin destek maddesi yüzeyine emdirilmesi ile de oldukça yaygın bir alanda kullanımı olan silika yüzeylerinin elde edilebileceği bildirilmiştir (Jal ve ark., 2001).

1.5.1.Fiziksel modifikasyon

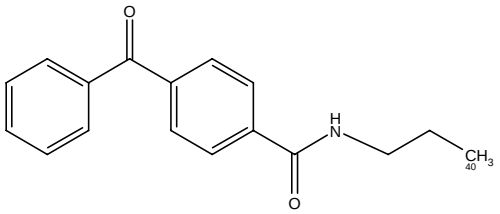
Adsorban yüzeye farklı moleküllerin bağlanması ile yüzey modifiye edilir. Yüzeyin modifikasyonu için etkin kuvvetler kimyasal bağlar veya çeşitli etkileşimler olabilir. Eğer modifiye edilirken kullanılan fonksiyonel madde destek maddesinin gözeneklerine giriyor ya da adezyon kuvvetleri veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunuyor ise modifikasyon fizikseldir. Sunulan bu çalışmada destek maddesi olarak silika jel kullanıldığı için, fiziksel modifikasyon işlemleri ile ilgili çalışmalar silika jel üzerine verilmiştir. Yapılan çalışmaların bir kısmı aşağıda örnekler ile sunulmuştur;

Colli ve ark., (1991) de fiziksel yolla silika jel yüzeyini modifiye etme çalışmalarında, 2,4-dinitrofenilhidrazin (2,4-DNPH) bileşiğini adsorban yüzeye emdirme yolu ile bağlamışlardır .



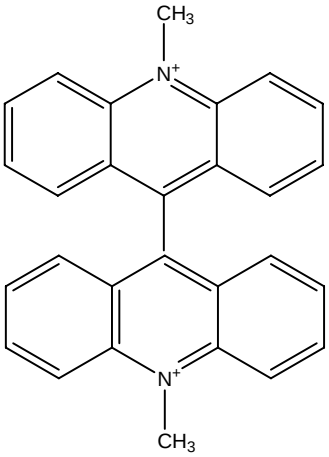
2,4-DNPH

Ayadim ve Soumillion, (1995), yaptıkları çalışmada yine aynı yolla N-propil-p-benzolbenzamin bileşiğini silika jel yüzeyine bağlayarak modifiye ürün elde etmişlerdir.



N-propil-p-benzolbenzamin

Sukhan ve ark., (1994), çalışmalarında lucigenin (bis-N-metilakridinyum nitrat) bileşiğini silika jel yüzeyine fiziksel yolla immobilize etmişler ve oluşturdukları tekli tabaka yapıyı Fe(II) ve V(IV) tayini için kullanmışlardır.



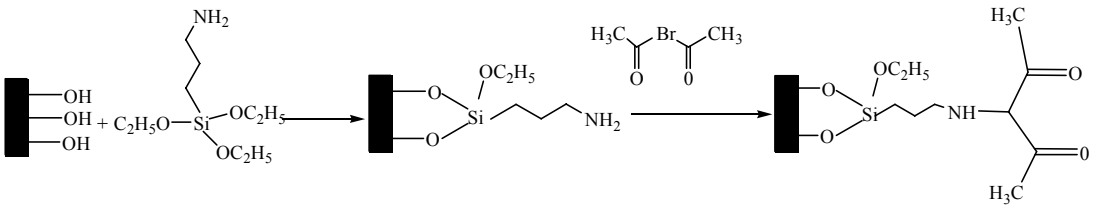
Lucigenin

1.5.2. Kimyasal modifikasyon

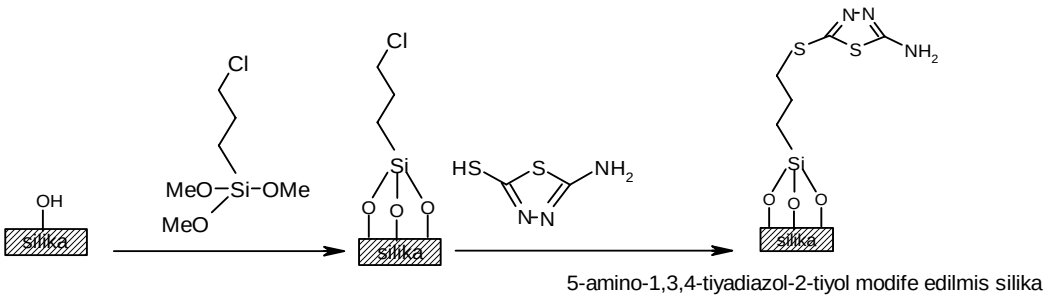
Destek madde üzerine bağlanan fonksiyonel molekül yüzeye kimyasal bağlarla kuvvetli olarak tutunmuşsa kimyasal modifikasyon gerçekleşir. Burada, inorganik destek madde olan silika jelde bulunan yüzey silanol gruplarının aktif H

atomları, organosilil grupları ile reaksiyon verir. Silanlama reaktifi bazı bileşikler kullanılarak bu yüzeye fonksiyonel grubun bağlanması sağlanır. Silanlama reaktifleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Böyle oluşmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, silika jel destek yüzeyine bağlanmayı sağlar ve oluşan bu yapının yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir (Jal ve ark., 2004).

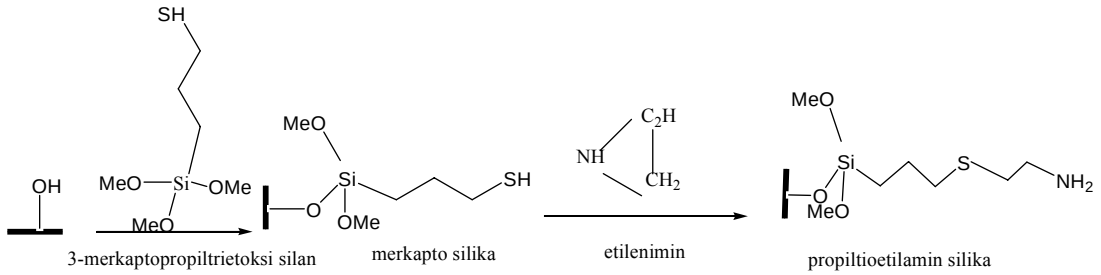
Kovalent bağlanma yolu bir yapı oluşturmak için silanlama reaktifi moleküller ile silika yüzeyinin kimyasal reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Silika yüzeyinin bu şekilde organo-fonksiyonellendirilmesi immobilizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Aşağıda kimyasal olarak silika jel yüzeyini modifiye etmek için uygulanmış bazı çalışmalardan örnekler verilmiştir;



Şekil 1.8. Silika jel yüzeyine β-diketoamin bileşiğinin kimyasal yolla immobilizasyonu (Gambero ve ark., 1997).



Şekil 1.9. Silika jel yüzeyine 5-amino–1,3,4-tiyadiazol–2-tiyol immobilizasyonu (De Melo Gomes ve ark., 1998).



Şekil 1.10. Silikajel yüzeyine heterojen proses ile 3-merkaptopropiltrimetokssilan bileşiğinin bağlanması ve etilenimin molekülünün bu yüzeye immobilizasyon işleminin reaksiyon şeması (Arakaki ve Airoldi, 2000).

1.6. İnce Film Hazırlama Teknikleri

İnce film hazırlama üzerine oldukça farklı teknikler uygulanmış ve bu konuda çalışmalar yaygın bir şekilde devam etmektedir. İlk ince film hazırlama işlemi, 1857 yılında Faraday tarafından başlatılmıştır. Aşırı akım yoğunluğu uygulamak sureti ile metal film depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Bu uygulanan teknik ince film oluşturma çalışmalarında bir başlangıç olmuştur.

Günümüzde, ince film hazırlama teknikleri için hem bilimsel hem de mühendislik uygulamalarında ve endüstride çok sayıda proses bulunmaktadır. Filmin istenilen yapıda ve bileşimde olması için tercih edilen teknik tamamen kullanılan materyallere bağlıdır. Temel olarak üç farklı film hazırlama tekniğinden bahsedilebilir. Bunlar; termal buharlaştırma, manyetik alan dağıtma ve Langmuir-Blodgett teknikleridir (BERNO, B., 1996).

1.6.1.Vakum altında termal buharlaştırma tekniği

Bu sistemin en önemli özelliği bir ısıtıcı vasıtası ile filmin adsorban yüzeye bağlanmasıdır. Isıtıcı sistem farklı türlerde oluşturulabilmekle beraber, genellikle

tungusten, tantal veya molibden gibi sıcaklığa dayanıklı metallerden faydalanılmıştır. Numunenin bulunduğu kısma yüksek yoğunlukta akım uygulanır ve ısıtılarak numune buharlaştırılır. Oluşan buhar vakum altında adsorban yüzey üzerine yoğunlaştırılarak film oluşturulmuştur. Termal buharlaştırma tekniği, düşük kaynama noktasına sahip, termal olarak dayanıklı materyallerden saf filmler oluşturmak için kullanılmaya elverişli bir metottur. Katı destek yüzeyler üzerine ince film hazırlamak için, altın ve gümüş en uygun materyallerdir. Bu metotta çok düşük buhar basıncına sahip platin veya metal oksitler gibi materyallerin filmleri hazırlanamaz. Bunun yanında bu teknik için termal parçalanmaya yatkın olan bileşikler de uygun değildir.

1.6.2. Manyetik alan yayma tekniği

Termal buharlaştırma metodundan farklı olarak, manyetik alandaki depozisyon tekniği yüksek vakum gerektirmez. Bu proseste katı yüzeyden atom ve moleküllerin patlayarak gaz fazındaki iyonların çarpışması yolu ile yük transferi gerçekleştirilerek katı yüzey üzerinde film olumu sağlanır. İnert olan argon gazı bu proses için en çok tercih edilen gazdır. Metal oksitler gibi termal buharlaştırma tekniği ile mümkün olmayan bazı filmlerin depozisyonu bu teknik ile mümkün olmaktadır.

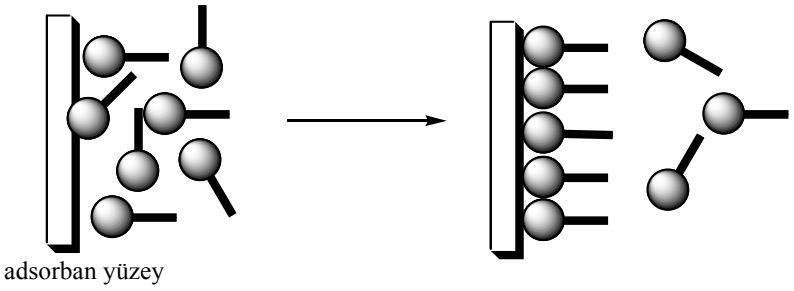
1.6.3. Langmuir-Blodgett tekniği

Termal buharlaştırma ve manyetik alan yayma teknikleri uygulanarak hazırlanan filmlerde, film kalınlığı 4 nm nin üzerinde ve homojen olmayan yapıda oluşturulabilmektedir. 1932 yılında kimya alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Irving Langmuir su-hava yüzeyinde moleküler filmler hazırlamak için proses önermiş ve su-hava yüzeyinde amphifilik moleküllerin tekli tabakalarını oluşturmak sureti ile bu alanda kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Katı yüzey üzerine uzun

karboksilik asit zincirinin çok tabakalı depozisyonu üzerine ilk çalışma Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Yönlenmiş monomoleküler filmleri hazırlamak için Langmuir modeli uygundur ancak, katı yüzeye sıvı fazdan molekül transferini ilk kez gerçekleştiren Blodgett modeli ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturulmuştur. Langmuir-Blodgett (LB) düzenli moleküler yapıları oluşturmak amacı ile geliştirilmiş, pratik ve oldukça geniş uygulama alanına sahip ilk tekniktir. Bu işlem basit bir uygulamadan ibaret olup, sulu çözeltiye destek maddenin daldırılması ile, yüzey üzerinde çizgi görünümünde düzenli yapılar kendiliğinden sıralanır ve bu yapıya LB tekli tabakası adı verilir. LB tekniği ince organik filmlerin hazırlanması için uygun bir metottur. Oluşturulan film uniform kalınlıktadır ve birkaç nanometreden (nm) mikrometreye (μm) kadar kalınlıkta olabilmektedir.

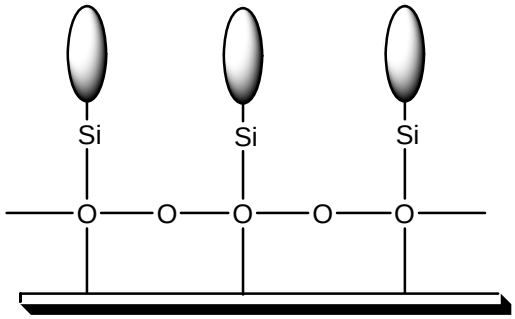
1.7. Kendiliğinden Toplanma Prensibi

Zisman ve ark., 1946 yılında laboratuar çalışmaları sırasında, hegzadekan içinde seyreltik eicosyl alkol çözeltisi ile yaptıkları deneylerde, bu çözeltinin erlenmayerin cam yüzeyine yapıştığını ve duvarının ıslanmadığını fark etmişlerdir. Islanma ve seyrelme aşamaları ile devam ettikleri çalışmalarında cam yüzeyinin alkol ile kaplandığını ve kaplanan bu yapının tek moleküllü bir filmden ibaret olduğunu bulmuşlardır. Zisman bu filmler için yüzey üzerine dikey olarak bağlanmış olan n-alkil zincirlerini modellemeyi ve birbirine komşu zincirler üzerine bağlı metilen grupları arasında van der Waals etkileşimleri sonucu oluşmuş yakın istiflenen gruplar oluşturmayı önermiştir. Bütün metil gruplarını yüzey üzerinde toplayarak, çeşitli organik çözücüler ile pürüzsüz ve homojen yüzeyler hazırlamak için, polar fonksiyonel baş gruplar ile uzun zincirli hidrokarbon bileşiklerinin tekli tabaka filmlerini oluşturmuşlardır. Kendiliğinden toplanma ile ilgili çalışmalar bir süre devam etmiş ve yüzey karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi ile 1980 lerden sonra güncelliğini korumuş ve bu konuda çalışmalara ilgi tekrar artmıştır (OFFORD, D.A., 1995).



Şekil 1.11. Katı destek madde üzerine sıvı çözeltiden molekül transferi ile tekli tabaka oluşumunun şematik gösterimi.

Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların oluşumu, uygun adsorplanan molekülleri içeren sıvı çözeltiye katı bir adsorban yüzey daldırılması ile herhangi bir dış müdahale olmadan belirli bir süre sonunda moleküllerin düzenli yapıda olmak üzere bir araya gelmeleri esasına dayanır. Kimyasal sorpsiyon olarak meydana gelen bu proseste, iyi düzenlenmiş tek molekül kalınlığında yüzey tabakası oluşmaktadır (Şekil 1.11). Genellikle adsorban olarak hidroksillenmiş yüzeyin alkil-silan içeren organik çözücü ortamında oluşturulan tekli tabaka yapı değişik çözücüler ile yıkanır ve inert ortamda kurutulur. Temiz adsorban yüzeyi tamamen hidrofilik özelliktedir ve yapı üzerinde bulunan moleküller hem birbiri ile hem de yüzey ile kuvvetli kimyasal bağlar kurmuşlardır. Şekil 1.12. de hidroksillenmiş yüzeylerden meydana gelmiş olan katı destek madde üzerine oluşturulmuş alkil-silan tekli tabaka yapı görülmektedir.



Şekil 1.12. Hidroksillenmiş yüzey üzerinde alkil-silan bileşiği ile oluşturulan tekli tabakanın şematik gösterimi. (Ulman, A., 1991)

1.8. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Kullanım Alanları

Kendiliğinden toplanan tabakaların oldukça farklı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Başlıklar halinde başlıca uygulama alanları;

- Sıkı istiflenmiş ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede
- Moleküler olarak mükemmel düzenli bir yapıda oldukları için elektro optik cihazlarda
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak
- Mikro elektronik alanında
- Kimyasal buhar depozisyonunda (CVD)
- Yakıt hücreleri
- İyon pilleri
- İlaç sanayisinde kapsül materyali

olarak sıralanabilir. Bunlara ilave olarak, moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin belirli yönde dizilimi, pH ya duyarlı cihazlar, mikrometre veya nanometre boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve foto dirençler, yüzeydeki biyomolekül immobilizasyonunda biyomembran uygulamasında ve model destek maddesi olarak kullanılmaları gibi geniş bir alanda uygulamalara sahiptirler.

1.9. Silika jel

Son yıllarda kromatografi, sulu ve susuz çözeltilerden katyonların ekstraksiyonu, katalitik veya iyon değişim reaksiyonları, elektronik, seramik gibi pek çok uygulama alanında sentetik veya doğal, mekanik olarak kararlı katı maddelerden faydalanılmaktadır. Kompleks karışımlardan tek element veya benzer elementlerin bir grubunu ayırmak veya kantitatif olarak tayin etmek için katı destek maddeleri üzerine eser elementlerin adsorpsiyon tayini önemli bir çalışma alanı

oluşturmaktadır. Eser element çalışmalarında iyon değişimi veya ekstraksiyon ile ayırma yöntemleri en yaygın kullanılan analitik metotlardır. Eser element içeren numunenin yeterli oranda ekstraksiyonu ile büyük hacimde sulu çözeltiden küçük bir hacme sahip organik çözücü alınabilmektedir. İyon değişim materyalleri ile çalışırken seyreltik ortamlarda analizin hassasiyeti azalacağı için bu yöntem daha çok ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu sebeple, kompleks ortamlarda eser element seviyesinin belirlenmesi için modifiye edilmiş katı adsorbanlar ile katı faz ekstraksiyonu metotları geliştirilmiştir.

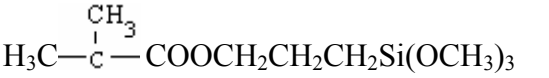
Genellikle metal iyonları hidratlaşmış yapıda veya anyonlarla kompleks yapmış olarak bulunurlar (Jal ve ark., 2004). Metal iyonları ve fonksiyonel grupların kimyasal yapıları ekstraksiyon uygulamaları için en önemli faktördür. Polimerik reçinelerin reaksiyon kinetiğinin yavaş olması, tersinmez adsorpsiyon özelliği göstermesi, şişme özellikleri, pek çok kimyasal maddeye karşı dayanıksız olmaları ve mekanik sağlamlıklarının düşük olması gibi bazı dezavantajları bulundurmaktadır. Bu nedenle polimerik yapılar yerine inorganik destek maddelerinin kullanılması önerilmiştir. İnorganik destek maddelerinin iyon seçimliliği fazladır, metal iyonlarını hızlı adsorbe eder, mekanik sağlamlıkları yüksektir ve şişme özelliği göstermezler (Jal ve ark., 2004; Deorkar ve ark., 1997). İnorganik yüzeylere şelatlaştırıcı grupların direk bağlanması, nispeten inert olmaları sebebi ile oldukça zordur. Ancak, inorganik yüzey aktive edildikten sonra bu işlem gerçekleştirilebilir. Fonksiyonel grupların bağlanarak yüzey modifikasyonu sağlanması ile mekanik olarak sağlam katı yüzeylerin oluşturulması mümkündür. Yüzey hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon ile aktive edilebilir. Kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli kovalent bağlar ile gerçekleştiği için molekülün yüzeyden ayrılması engellenmiştir, bu sebeple de oldukça avantajlı bir yüzey modifikasyon türüdür. Organik ligandlar yani şelatlar çözeltideki çeşitli metal iyonları ile metal kompleksleri oluşturma eğilimindedir. Şelat yapılı organik maddeler, polimerler, metal tuzları, doğal bileşikler ve bazı mikroorganizmalar, iyon değiştirici reçineler, selüloz, elyaf, aktif karbon, kum, kil, zeolitler, polimerler ve metal oksitler gibi katı maddeler üzerine immobilize edilmesi konusunda oldukça fazla çalışma yapılmıştır (Groszek, 1997; Hizal ve Apak, 2006; Navarro ve ark., 1998; Park ve Kim, 2005; Denizli ve ark., 2003; Majdan ve ark., 2003). Yüksek seçimliliğe sahip, kimyasal ortamda dayanıklı ve adsorpsiyon

kapasitesi yüksek olan adsorbanlar bu çalışma alanında daha fazla tercih edilirler (Sales ve ark., 2004). Pek çok adsorban arasında özellikle silika jel üzerine çeşitli organik bileşiklerin immobilize edilmesi ve bu yapıların metallerle şelat yapma özelliği bulundurması sebebi ile çok fazla dikkat çekmektedir (Zaporozhets ve ark., 1999). Silika jel maddesini destek madde olarak kullanmanın bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Silika yüzeyine fonksiyonel gruplu çeşitli silanlama reaktifi bileşikleri kullanılarak değişik organik grupların yüzeye bağlanması mümkündür (Buszewski ve ark., 1998).
- Silika jel yüzeyine organik moleküllerin bağlanması diğer destek maddelerine oranla daha kolay olmaktadır (Arakaki ve ark., 2000).
- Silikajel organik çözücü ortamlarında çözünmemektedir (Simoni ve ark., 1999).
- Silikajel yüksek ısıya karşı dayanıklıdır (Viera ve ark., 1998).

Yüksek yüzey alanına sahip, kararlı yapıda silika yüzeyi üzerine organik fonksiyonel grupların bağlanması sağlanarak değişik yapılarda modifiye silika jel elde edilmektedir. Bu proses içinde, istenilen organik grupları bulunduran organik moleküller destek madde üzerine direk bağlanabilmektedir. Silanlama prosesleri ile organik moleküllerin yüzeye bağlanması sağlanmaktadır. Bu proseste tekli tabaka yapı oluşturmak için silanlama reaktifi olarak kullanılan bileşik, yüzeyde sabit gruplar oluşturur ve bu gruplar üzerinden uygun organik moleküller bağlanabilmektedir. Silanlama reaktifi bileşikler yüzey ile kovalent bağ yapmaktadır. Kullanılan bazı silanlama reaktifi bileşikler Tablo 1.1. de verilmiştir.

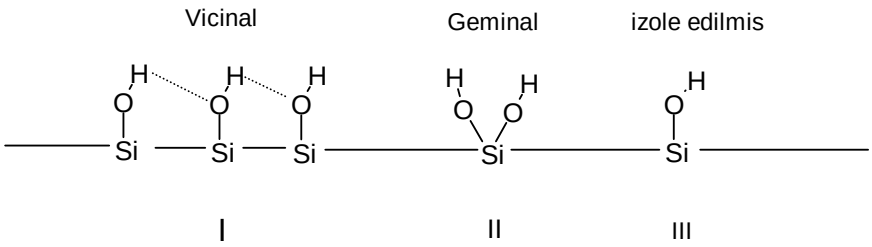
Tablo 1.1. Silanlama işlemleri için kullanılan bileşikler.

Fonksiyonel grup	***Kimyasal yapı***
Vinil	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
Kloropropil	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Epoksi	
Metakrilat	
Primer amin	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Daimin	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Merkapto	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Katyonik sitril	$CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \cdot HCl$

Ayrıca silika jel yüzeyi değişik gruplarla modifiye edilerek yüzeyin seçimliliği arttırılabilir ve tercih edilen uygulama alanına ve adsorpsiyon özelliğine sahip yeni yapılar oluşturulabilir.

1.10. Silika Jel Yüzeyi

Geniş yüzey alanına sahip aktif silika jel yüzeyi, adsorpsiyon ve iyon değişimi çalışmaları için oldukça fazla önem taşımaktadır. Modifiye edilmiş silika jel veya silika jelin yüzeyinin direk olarak ölçülmesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile silika yüzeyinin taranması ile yapılabilmektedir. Yüzey üzerinde ya siloksan grupları (≡Si-O-Si≡) ile oksijen atomu ya da silanol grupları (≡Si-OH) bulunmaktadır. Silanol grupları yüzey üzerinde üç farklı şekilde bulunabilir(Şekil 1.13):



Şekil 1. 13. Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi (Jal ve ark., 2004; Ho, M., Dr. Tezi, 1993).

İzole silanol gruplarına serbest silanol grupları da denilmektedir ve bu yapıda yüzeye üçlü bağla bağlanmış olan silikaya dördüncü bağ ile hidroksil (-OH) molekülü bağlanmıştır. Vicinal silanollere köprü silanol grubu da denilmektedir. Bu grupta iki tane izole silanol grubu –H bağı ile aralarında köprü kurularak oluşmaktadır. Üçüncü tür olan geminal silanoller, bir silika atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu üç farklı türde silanol grubunun enstrümantal metotlar kullanılarak tayin edilebileceği belirtilmiştir. Infrared spektroskopisi kullanarak bu silanol gruplarının hangi adsorpsiyon bantlarında pik vereceği belirlenmiştir (Jal ve ark., 2004).

1.11. Infrared Spektroskopisi (IR) ile Karakterizasyon

Silika yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının hangi tür silanol grubuna ait olduğunun belirlenmesi için infrared spektroskopisi kullanılmaktadır. Farklı silanol gruplarına ait IR band aralığının (400–4000 cm^{-1}) pik yerleri Tablo 1.2 de gösterilmiştir. 3747, 3680 ve 3535 cm^{-1} de geminal ve vicinal silanol gruplarına ait üç band ortaya çıkmıştır (Morrow ve McFarlan, 1992).

Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbansı ~3660 cm^{-1} de yer alır. Geminal silanolün absorbansı izole edilmiş silanolün absorbansı ile birleştiği için IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun

yanında silika jel yüzeyi vakum altında ve yüksek sıcaklıkta tutulduğu taktirde sadece izole edilmiş yüzey silanolüne ait IR absorbansı göstermektedir.

Tablo 1.2. Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki (400–4000 cm^{-1}) pik yerleri

Silanol Türleri	***Adsorpsiyon Bandı, cm^{-1}***
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660(Geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400,1627

1.12. Oksimler

1.12.1.Oksimler ve özellikleri

Oksim terimi genel bir adlandırmadır ve aldehit ve ketonların hidroksilaminle kondensasyon reaksiyonunun ürünü olarak oluşmaktadır. Oksimler, >C=NOH grubu içerirler. Oksim ismi oksi-imin kelimelerinden gelmektedir ve basit bir monooksimin genel formülü aşağıda verilmiştir.

R-CH=N-OH

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebileceği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenon oksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilebilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri oldukları için "izonitrozo" terimi de kullanılmaktadır.

Oksimler suda çok az çözünmekle beraber, çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddelerdir. O- metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama

noktasına sahipken nitronlar genellikle yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptirler. O-alkil gruplu oksimler beklenildiği gibi daha çok apolar çözücülerde, nitronlar ise polar çözücülerde çözünürler.

Oksimler, azometin (>C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler zayıf asidik özellik gösterirler, bu yüzden NaOH de çözünürler ve CO_2 ile çökerler.

Oksimlerin IR spektrumunda C=N gerilme adsorbsiyonu 1665-1600cm^{-} de, N-O gerilme bandı 985-940cm^{-}de gözlenir. Aldanitronlar C=N gerilme adsorbsiyonu 1570-1590cm^{-1} de, keto nitronlar ie 1600-1620cm^{-1} de ve N-O esnemede adsorbsiyonunu ise 1170-1280cm^{-1}de azoksi bileşiklerine benzer şekilde verirler (Karipçin, F., 2001).

1.12.2. Oksimlerin kompleksleri

Özellikle vic-dioksimler geçiş metalleri ile çok kolay şelat bileşikleri oluştururlar. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905 de Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. X, bir basit anyonu (Cl, Br, CN v.b.),B; bir organik molekülü (pridin, imidozal, trifenilfosfin v.b.), D ise dimetilglioksimi ifade etmektedir.

1.12.3. Oksimlerin kullanım alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve birçok biyokimya alanlarında kullanılmaktadır. Bazı oksimlerin ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino grup türevleri olan bileşiklerin fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Lecterc ve ark.1980). Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Doymamış oksimlerin, polimerin ışığa karşı dirençlerini ve epoksi reçinelerin yapışma özelliğini arttırdığı da bilinmektedir.

1.13. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon katı yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak açıklanabilir. Diğer bir ifade ile atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon denilmektedir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir takım maddelerin fazın yüzeyinde değil de, o fazın yapısının içine nüfuz etmesine ise absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olaylarının birlikte olduğu ve ayırt edilemediği durumda ise sorpsiyon terimi kullanılır.

Moleküller ve atomlar yüzeye, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki yolla tutunabilirler. Kısaltılmış ifade ile fizisorpsiyon da denilen fiziksel adsorpsiyon da moleküller yüzeye van der Waals etkileşimleri ile tutunur. Bu etkileşimler uzaktan da etkili olmasına rağmen zayıf etkileşimlerdir. Bu etkileşimin adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kalori civarındadır. Fizisorpsiyonda

adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda moleküller çok tabakalı adsorpsiyon oluşturmaktadır ayrıca oldukça yaygın olan bu adsorpsiyon tütünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Eğer adsorplanan moleküller yüzey üzerinde kimyasal bağlar ile tutunuyorsa yani adsorplanan moleküller kovalent bağlar ile yüzeye bağlanarak koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışıyorlarsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon veya kısaca kemisorpsiyon olarak ifade edilir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve yeni bağlar oluşur, bu sebeple adsorpsiyon ısısı birkaç kaloriden 100 kaloriye kadar değişebilmektedir. Yüzeye adsorplanmış olan atom arasındaki uzaklık fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek tabakalıdır. Çoğu zaman, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil de aktif merkez denilen bazı merkezler de meydana gelmektedir.

Kemisorpsiyon ancak adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasında kimyasal bir reaksiyon olanağı bulunduğu zaman olabilirken, fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyon çoğu durumlarda tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden yürüyen bir reaksiyonda adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G<0$, olması gerekir. Adsorpsiyon entalpisi eksi işaretli olduğu için, özel durumlar dışında kimyasal sorpsiyon egzotermik olmalıdır.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (1.1)$$

Bununla beraber, tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar egzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir (Berkem, 1986). Eskiden kemisorpsiynu fiziksel adsorpsiyondan ayırmak için adsorpsiyon entalpisinin değerine bakılarak, adsorpsiyon entalpisi 25 kJ mol^{-1} den daha az negatif değerler fizisorpsiyonu –40 kJ mol^{-1} den daha negatif değerler ise kemisorpsiyonu

tanımladığı belirtilmekteydi. Ancak günümüzde bu ölçüt tam olarak kabul edilmeyip adsorplanan türleri belirleyen spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır (Atkins, P.W., 1998).

Adsorpsiyon bir denge prosesi olduğu için çözeltide bulunan adsorplanan madde konsantrasyonu ile katı yüzeye tutunan adsorplanan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini tayin etmek için, sabit sıcaklıkta dengede, çözeltide kalan adsorplanan madde konsantrasyonuna karşı birim ağırlıkta adsorban madde miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusallıktan sapma gösteren bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorplanan madde miktarı, bir gram adsorplaycı başına adsorplanan maddenin kütlesi, mol sayısı veya normal koşullardaki hacmi gibi çeşitli birimler ile ifade edilebilir (Sarıkaya, Y.,1993).

1.13.1. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarının basınçla ya da konsantrasyonla değişimini veren eğrilere *adsorpsiyon izotermi* adı verilir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafik ile gösterimidir. Adsorpsiyonu değerlendirmenin ve yorumlamanın en iyi yolu izotermlerdir ancak, bu bize adsorpsiyonun hızı hakkında bir fikir vermez.

Adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri veya bir kaçı uygun olabilmektedir. Burada, çalışmada uygulanan adsorpsiyon izoterm eşitlikleri verilecektir.

1.13.1.1. Langmuir izotermi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen modellerin ilki olan Langmuir adsorbsiyon izotermi için izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, izoterm denklemi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir. Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli iyon konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan bir modeldir

$$\mathbf{C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1/ Q_0 b} \qquad \mathbf{(1.2)}$$

Burada; $q_{e:}$ Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

C_e: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol adsorplanan bileşen / L çözelti)

Q_0: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)

C_e / q_e değerinin C_e ile değişim grafiğinin y eksenini kesim noktası 1/ Q_0b, eğimi 1/ Q_0 yi verir. b sabitinin değerine bakılarak adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi hakkında fikir edinilebilir. Eğer b sabiti büyükse adsorsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve b terimi küçük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi sonuç vermekte olduğu anlamı çıkarılmaktadır. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür (Atkins, P.W., 1998; Aslan, G., 2004).

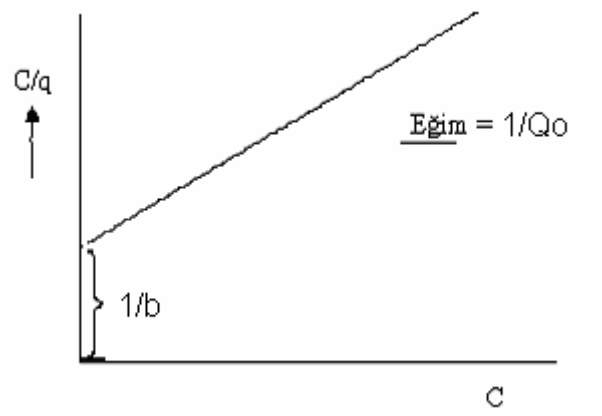
Adsorpsiyon sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir izoterm denklemi uyumlu ve iyi bir korelasyon ile ifade edilebiliyor ise aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir;

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.

2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.

3. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşmenin olmadığı kabul edilir. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir.

Langmuir izotermi, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyon olduğu zaman uygulanabilir. Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu olmak üzere, adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir. Bu iki olayın hızı eşit olduğu zaman adsorpsiyon dengesi kurulur.



Şekil 1.14. Langmuir izoterm eğrisi.

1.13.1.2. Freundlich izotermi

Çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finaly Freundlich (1840-1941) tarafından Freundlich eşitliği türetilmiştir. Homojen olmayan katı yüzeyine çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için kullanılan konsantrasyon (C) yerine, gaz yada buhar fazında adsorpsiyonlar için basınç kullanılmaktadır. Genel olarak Freundlich modeli iyon

derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Freundlich tarafından deneysel sonuçlara dayanarak türetilen eşitlik;

$$q = kC^{1/n} \qquad \textbf{(1.3)}$$

olarak yazılır. Burada;

q; 1g katının yüzeyinin adsorbe ettiği madde miktarını

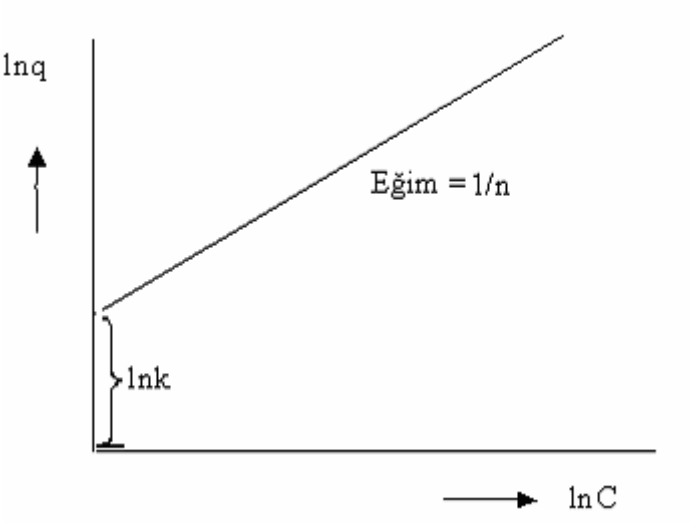
C; adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu

k; adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti

n; adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabiti değerleri göstermektedir.

Bu denklemdeki q değerinin logaritmasının (lnq), konsantrasyon değerinin logaritması (lnC) ile değişimine ait grafik çizildiği zaman, elde edilen doğrunun -y- eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırası ile ‘k’ ve ‘n’ değerleri hesaplanabilmektedir. Freundlich sabitlerinden biri olan ‘k’ değeri adsorplayıcının adsorplama yeteneği olarak ifade edilmektedir. Buna bağlı olarak diğer sabit olan ‘n’ değeri ise adsorplananın adsorplama eğilimi veya adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon ile değişimini yani yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu değerlerin yüksek olması adsorplama kapasitesinin ve adsorbentin adsorpsiyona eğiliminin yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Freundlich izotermi, Langmuir izotermi gibi adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması hali ile değil heterojen yüzeylerde sonsuz yüzey kaplama durumunu ifade etmektedir. Freundlich eşitliği aynı zamanda aşağıda gösterildiği gibi de yazılabilmektedir (Pekin, B., 1996; Sarıkaya, Y., 1993).

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C \qquad \textbf{(1.4)}$$



Şekil 1.15. . Freundlich izoterm eğrisi.

1.13.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R izotermi Langmuir izoterminden daha kapsamlıdır. Langmuir izoterminden elde edilen sonuçlar sorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bir fikir vermezken, D-R izotermi sorpsiyonun fiziksel olarak mı yoksa kimyasal olarak mı meydana geldiğini ayırt etmemizi sağlar. Bunun yanında D-R izotermi tek tip gözenek yapısına sahip adsorban yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamakla beraber sorpsiyon eğrisinin karakteristik özellikleri adsorbanın gözenek yapısına göre değişmektedir (Dubinin, 1989). D-R izoterm eşitliği;

$$q = q_m.e^{-k\varepsilon 2} \qquad (1.5)$$

Bu eşitlik lineer formda yazılırsa;

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \qquad (1.6)$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde;

ε : Polanyi potansiyelini, (RTln(1+1/C))

q: Birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal iyonu (mol/g adsorban)

q_m: Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol iyon/g adsorban)

k: Enerji ile bağlantılı D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8{,}314.10^{-3}$ kJ mol^{-1} K^{-1})

T: sıcaklık (K)

temsil etmektedir.

lnq değerinin ε^2 değerleri ile değişimine ait grafikte, elde edilen doğrunun –y-eksenini kesim noktasından 'q_m' değeri, eğiminden ise 'k' sabiti bulunabilir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların D-R izotermine uygulanması ile adsorpsiyonun ortalama enejjisi, E (kJ mol^{-1}), hesaplanabilir. Bu değeri hesaplamak için;

$$\mathbf{E = (2k)^{-1/2}} \qquad \mathbf{(1.7)}$$

eşitliği kullanılmaktadır. E değeri bize adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal mekanizması hakkında fikir vermektedir. Eğer E değeri, 8-16 kJ mol^{-1} değerleri arasında veya daha büyük bir değere sahipse sorpsiyon ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden kimysal olarak gerçekleşmektedir, ancak E değeri 8 kJ mol^{-1} den daha düşük ise tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir (Hasany ve ark., 2000; Ahmad ve ark., 2002; Ünlü, N., 2004).

1.13.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

1.13.2.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Çözelti ortamında bulunan maddelerin dağılımları yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı eğilimler gösterebilir. W. Gibbs, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha az olduğunu ifade etmiştir. İlk durumda adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu belirtmiştir (Atkins, P.W., 1998). Bu sonuca göre pozitif adsorpsiyonda;

Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olup, adsorban yüzeyi doyduğunda adsorpsiyon işlemi sonlanmaktadır.

Madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha fazla adsorplanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha fazla adsorplanmaktadır. Buna göre adsorplanmış pikrik asidi adsorbandan almak için alkolle yıkamak gerekir. Bu şekilde adsorplanmış maddenin alınmasına elusyon denir. Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha güçlü adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir (Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980).

1.13.2.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

Kimyasal yapıları birbirinden farklı olan iki faz temas haline getirilirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek zıt olarak yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka meydana gelebilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın

karakteristik özelliğini tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas haline getirildiği zaman bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis ile temas ettirilirse silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980).

1.13.3. Adsorpsiyonun termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi genellikle sabit basınçta gerçekleşir. Bu nedenle sabit basınçta gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin istemli yürüyüp yürümediğine karar verebilmek için Gibbs enerjisindeki değişim kullanılır. Reaksiyonun zamanla değişimi veya adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi G nin azalması veya artmasına göre reaksiyonun istemliliği tayin edilmektedir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerjidir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinde; standart serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişim (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Sales ve ark., 2004).

$$\Delta G^o = -RT \ln K_D \qquad (1.7)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (1.8)$$

Burada;

ΔG^o = Serbest enerji değişimi, kJ mol^{-1}

ΔH^o = Entalpi değişimi, kJ mol^{-1}

ΔS^o = Entropi değişimi, J $K^{-1}mol^{-1}$

T = Sıcaklık, K

R = Gaz sabiti, 8.314 x 10^{-3} kJ $mol^{-1}K$

K_D = Adsorpsiyon denge sabiti, cm^3 g^{-1}

olarak verilmiştir. Denge sabiti,

$K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$

eşitliği ile bulunmaktadır. Bu formülde kullanılan ifadeler;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur, mol L^{-1}

C_s = Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu, mol L^{-1}

V = Çözelti hacmi, cm^3

m = adsorban miktarı, g

$$\log K_D = \frac{\Delta S^o}{2.303R} - \frac{\Delta H^o}{2.303RT} \qquad \textbf{(1.9)}$$

1.7 ve 1.8 eşitliklerinden 1.9 eşitliği türetilebilmektedir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ nin 1/T ile değişim grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta H°/2.303R$ ve –y- eksenini kesim noktasından da $\Delta S°/2.303R$ değerleri bulunabilmektedir. Bu şekilde van't Hoff eşitliğini kullanarak çizilen grafikten ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

ΔH^o değrinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. ΔG^o değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir reaksiyonla gerçekleştiğini gösterir. ΔS^o pozitif değer alması adsorpsiyonla birlikte çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarak da ΔS^o değeri pozitif değer alır. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002).

1.13.4. Kromatografik Ayırmalar

Kromatografi, moleküller veya iyonlar halindeki karışımların hareketli (mobil) bir faz yardımıyla sabit (stationary) bir faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanarak birbirinden ayrılması olayı olarak tarif edilmektedir. Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan yapı bakımından birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan oldukça faklı yöntemleri içerir. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya süperkritik akışkandan meydana gelmiş hareketli faz yardımı ile taşınır. Kromatografi olayında, adsorpsiyon, dağılma, iyon değiştirme ve geçirgenlik gibi kuvvetler rol oynar (Skoog, D.A.,1998).

1.13.4.1. Kolon kromatografisi

Adsorpsiyon ve dağılma kromatografileri kolon kromatografi işlemine örnek olarak gösterilmektedir. Bu tür ayrıma işlemi için önce kolonun hazırlanması gerekir. Farklı dolgu maddelerinden seçilen kolonun doldurulması gerekir ve uygun çözücü ortamında hazırlanmış hedef maddeyi içeren çözelti sürekli olarak kolona gönderilir. Kolona çözücünün sürekli verilmesi, hareketli ve durgun faz arasında sürekli madde aktarımı yaparak, çözünen madde moleküllerini kolonda aşağı doğru taşır. Durgun faz tarafından kuvvetli bir şekle tutulan maddeler kolondan çıkan çözeltide küçük bir miktarda olmaktadır.

Kolon dolgu maddesi olarak; magnezyum oksit, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat, alüminyum oksit, sakkaroz, silika jel, talk, aktif karbon, odun kömürü, çinko oksit, nişasta, tabii ve sentetik iyon değiştiriciler başta olmak üzere farklı maddeler kullanılabilir. Bunun yanında hareketli faz olarak ise, su, alkol, aseton, kloroform, benzen, toluen, amonyak gibi sıvılar ile bunların bazı karışımları kullanılabilmektedir. Sabit faz kolona; kuru ve ıslak doldurma olmak üzere iki şekilde doldurulabilir. Islak doldurma da, sabit faz kolona bir çözücü yardımı ile

doldurulurken kuru doldurma da sadece kolona yanlarından vurarak katı faz kolona yerleştirilir. Bu işlemden sonra kolon çözücü ile ıslatılabilir.

1.13.4.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografi

(HPLC)

Sıvı kromatografisi bir ayırma metodudur ve bütün sıvı kromatografisi türleri numuneyi oluşturan bileşiklerin sabit faz üzerinden farklı hızlarda göç etmeleri ile ayrılmalarına dayanır. Çözelti ortamında çözünmüş halde bulunan birden fazla bileşik kolona doldurulmuş olan sabit faz ile etkileşmeleri sonucunda kimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı hızlarda ilerlerler ve kolonu farklı zamanlarda terk ederler. Bu şekilde ayırma işlemi tamamlanmış olur. Bu kromatografi metodu uzun yıllar öncesinden bilinmektedir ancak, bulunan yeniliklerle beraber günümüzde daha gelişmiş özelliklere sahip kromatografi teknikleri mevcuttur.

Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) metodu gelişmiş sıvı kromatografisine örnek olarak verilmektedir. Bu metotta, hareketli sıvı faz kolona farklı çalışma hızlarında ayarlanması mümkün olan pompalar ile gönderilir. Bu sayede ayırma işlemi daha kısa sürede tamamlanabilmektedir. Diğer kromatografi teknikleri ile kıyaslandığında bileşiklerin sadece %20 civarında bir kısmı gaz kromatografisi ile analiz edilebilmektedir. Bunun sebebi, bileşiklerin ya termal olarak sağlam özellik göstermemesi ve ayırma sırasında bozunabilmesi ya da yeterli oranda buharlaşmaması ve kolondan geçmemesidir. Ayırma işlemleri için HPLC metodu kullanıldığı zaman ise bileşiğin buharlaşma oranı veya termal sağlamlığı sınırlandırılmamıştır. Bunun yanında HPLC ile makromoleküller ve iyonik türlerin, doğal ürünlerin, polimerik materyallerin ve diğer pek çok yüksek molekül ağırlığına sahip polifonksiyonel grupların analizi yapılabilmektedir. HPLC metodu ayırma işlemleri için çeşitli seçimli etkileşimlere izin veren çok çeşitli sabit fazları

bulundurabilmektedir ve numunelerin geri kazanımı oldukça kolay olmaktadır (Willard ve ark., 1988).

HPLC, bütün analitik ayırma teknikleri arasında en yaygın kullanılanıdır. Yöntemin bu kadar yaygın olmasının sebepleri; hassasiyeti, doğru kantitatif tayinlere kolayca uygulanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasına uygun olması ve sanayinin ve birçok bilim dalının önemli derecede ilgilendiği amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisidler, antibiyotikler, steroidler, metal-organik türler ve çeşitli inorganik bileşikler gibi maddelere geniş bir şekilde uygulanabilir olmasıdır.

1.13.4.2.1. HPLC cihazının kısımları

Bir sıvı kromatografi sisteminde genel olarak kullanılan tanecik boyutu 2 ile 10µm arasında olan dolgu maddeleri ile uygun sıvı akış hızları elde edebilmek için yüksek pompa basıncına gerek vardır. Bu yüksek basıncın bir sonucu olarak HPLC için diğer tip kromatografi sistemleri ile karşılaştırıldığında daha ince bir işçilik gerektirmektedir. HPLC cihazı her biri 200-1000mL çözücü içeren bir veya daha fazla cam veya çelikten yapılmış *hareketli faz hazneleri* içermektedir. Bu hazneler, kolonda ve dedektör sisteminde gaz oluşturarak bozucu etkilere sebep olan çözünmüş gazların giderilmesi için bir cihazla donatılmıştır.

HPLC cihazında bulunan diğer bir kısım *pompalama sistemleridir*. Pompalama sistemleri için gerekli şartlar sağlanmalıdır. Örneğin, 400 atm e kadar basınç üretimi, puls içermeyen basınç çıkışı, 0,1-10 mL/dakika aralığında akış hızları, %0,5 veya daha iyi bir bağıl tekrarlanabilirlik ile akış kontrolü, korozyona dayanıklı parçalar bir HPLC cihazında bulunması gereken özelliklerdir. Pompalama sistemleri farklı türlerde olabilmektedir ve her birinin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Numune enjeksiyon sistemleri HPLC cihazının diğer bir kısmıdır. 5µL den 500µL ye kadar değişebilen hacimlerde numune sisteme gönderilebilmektedir. Bunun yanında

mikro numune enjeksiyon musluğu kullanılarak 0,5-5 μL numune ile çalışma yapılabilmektedir.

Sıvı *kromatografi kolonları* düzgün iç çaplı, paslanmaz çelik borulardan yapılır, ancak ara sıra cam borular da bu sistemde kullanılabilmektedir. Çeşitli üreticilerden boyutları ve dolgu maddeleri farklı yüzlerce çeşit dolgu kolonu temin etmek mümkündür.

Dedektörler cihazın son kısmını oluşturmaktadır. Genel olarak günümüzde dedektörlerin sahip olması gereken özellikler;

İyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik

Geniş bir doğrusal çalışma aralığı

Akış hızından bağımsız kısa cevap zamanı

Yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı

Bant genişlemesini azaltmak amacı ile minimum iç hacme sahip olması, olarak sıralanabilir. Farklı türlerde dedektörler mevcuttur.

Sıvı kromatografi kolonun için kullanılan dolgu maddelerinin büyük bir kısmı için kullanılan destek katıları silis veya silis esaslı bileşimlerden hazırlanmaktadır. Bu katılar 3,5 veya 10μm çapında, mekanik olarak dayanıklı yapılardır. Hidroliz edilmiş bir silis yüzeyi kimyasal olarak reaktif silanol gruplarından meydana gelmiştir. Hidrolizlenmiş bu yüzeylerin organosilan bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilen siloksanlar en kullanışlı kolon destek maddeleridir (Skoog, D.A., 1998)

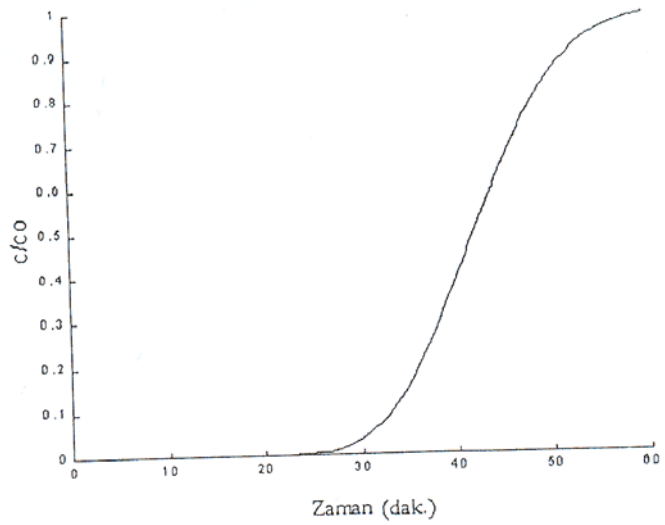
1.13.5. Breakthrough Eğrileri

Bir kromatografi kolonundan çıkan çözeltinin içerdiği hedef madde konsantrasyonunu zamanın, çözelti hacminin veya hedef maddenin mol sayısının bir fonksiyonu olarak veren eğrilere ‘breakthrough eğrileri’ denir. Bu eğrilerin önemi kolonda meydana gelen konsantrasyon değişimi olayları görüntülenebilmeye imkan sağlamasıdır. Kolondan çıkan çözelti konsantrasyonu ile hareketli faz konsantrasyonunun eşit olduğu noktada dinamik denge kurulur. Kolondan ilk pikin çıktığı nokta ile pikin maksimuma ulaştığı nokta arasında kalan bölgeye kinetik böle

denir. Kolona gönderilen hedef maddeyi içeren çözelti konsantrasyonu (C_o) ve kolondan ayrılan çözeltinin konsantrasyonu (C) biliniyorsa zamana karşı bu değerlerin oranı grafiğe geçirilerek breakthough eğrisi elde edilir.

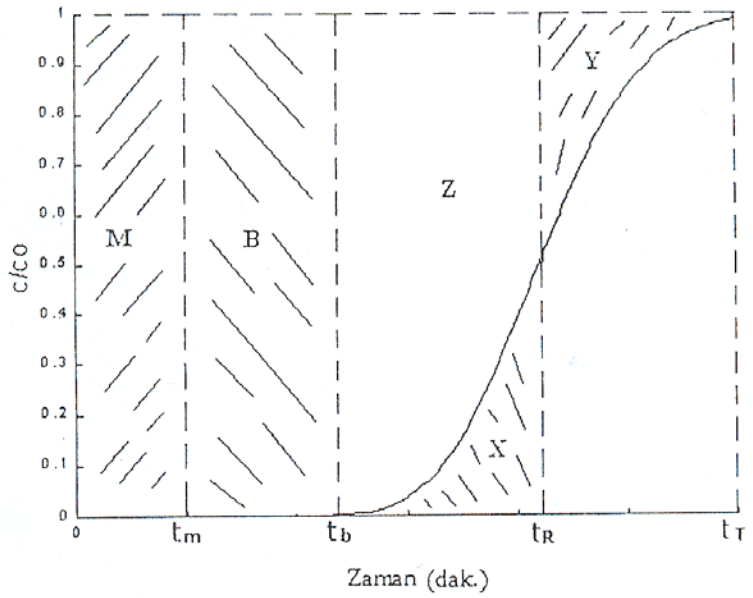
1.13.5.1. Besleme basamağındaki breakthrough eğrisi

Kolona metal iyonu içeren çözelti gönderildiği zaman kolondan çıkan çözeltinin bileşimindeki değişim dedektör ile sürekli olarak takip edilmektedir ve işlem sonunda S- şeklini andıran aşağıdakine benzer bir eğri elde edilir:



Şekil 1.16. Besleme basamağında gözlenen breakthrough eğrisi.

Elde edilen besleme eğrisi üzerinde x- ekseni kolona çözelti gönderilmesi sırasında geçen süreyi, y- ekseni ise kolondan çıkan çözeltideki metal iyonunun herhangi bir ‘t’ anında konsantrasyonunun (C) çözelti konsantrasyonuna (Co) oranını veya mol kesrini göstermektedir. Bu oranın en yüksek değeri ‘1’ dir. Bir besleme eğrisi aşağıda ifade edilen parametreleri içermektedir.



Şekil 1.17. Besleme eğrisinin parametreleri.

Ölü zaman (t_m):

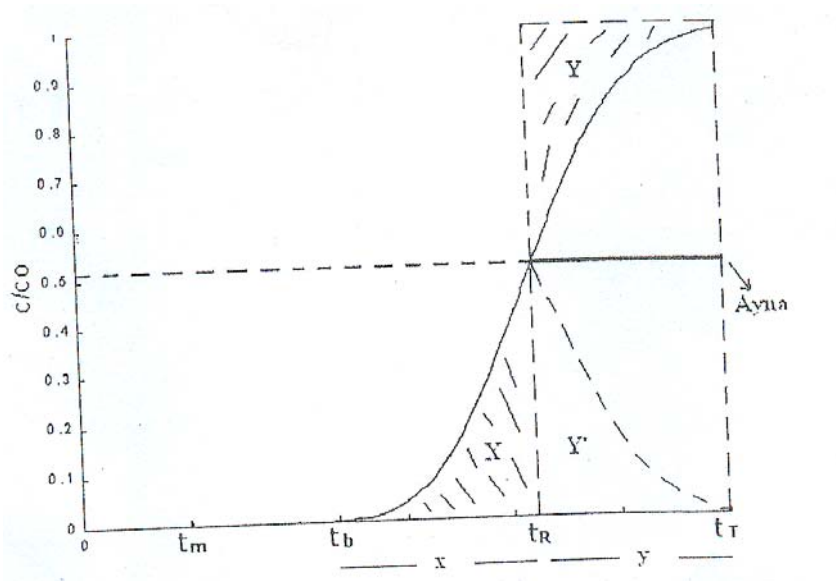
Kolondaki dolgu maddesinin tanecikleri arasında bulunan boşluklar ölü zamanı oluşturur. Tanecikler arasında boşluk ne kadar fazla ise ölü zaman da o oranda fazla olacaktır. Hesaplamalar yapılırken ölü zaman analizin toplam süresinden çıkartılır. Grafik üzerinde bu düzeltme t_m =0 olarak alınarak yapılır.

Breakthrough süresi (t_b):

Kolona metal iyonu içeren çözelti gönderildikten sonra, kolondan çıkan çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun birden artmaya başladığı andır. Grafik üzerinde 'B' ile gösterilen alan ise 'breakthrough kapasitesi' olarak adlandırılmıştır. Analizi yapılan maddenin özelliklerine ve kullanılan dedektörün tayin sınırlarına göre değişebilen breakthrough süresi her farklı çalışma için ayrı olarak belirlenir. Breakthrough kapasitesi olarak gösterilen bölgede (B), sıvı fazdan katı faza kütle transferini gerçekleşmektedir. Diğer bir ifade ile 't_b' süresine kadar kolondan çıkan çözelti metal iyonu içermemektedir.

Alıkonma süresi (t_R):

Kolon çalışmalarında kolon verimliliğinin bir ölçüsü olarak teorik tabaka sayısı kullanılır. Alıkonma süresi olarak ifade edilen değer kolonun teorik tabaka sayısı hesaplamasında kullanılmaktadır. Breakthrough besleme eğrisi üzerinde 't_R' noktasında (X) ve (Y) ile temsil edilen alanlar birbirine eşittir. Teorik tabaka sayısı bu besleme eğrisinden hesaplanır ve bunun için aşağıdaki yöntem izlenir:



Şekil 1.18. Teorik tabaka sayısı hesaplanması için kullanılan yöntem.

Şekil 2.5 te görüldüğü gibi breakthrough eğrisi t_R noktasında maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu maksimum noktada x- eksenine paralel bir doğru çizildiğinde pikin diğer yarısını besleme eğrisinin t_R noktasından sonraki bölümünün ayna görüntüsü olduğu görülmektedir. Aşağıdaki formülden teorik tabaka sayısı hesaplanmaktadır (Gezici, O., 2004).

$$N = 16x\left[\frac{t_{R'}}{w}\right]^2 \qquad \textbf{(1.10)}$$

Düzeltilmiş alıkonma süresi; $t_R' = t_R - t_m$, eşitliği ile hesaplanmaktadır.

Toplam süre (t_T)

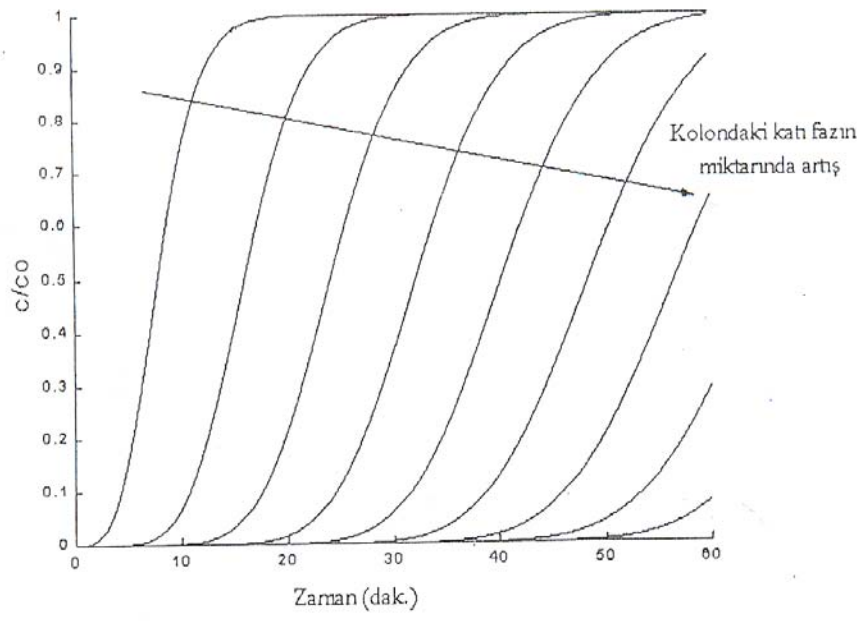
Kolona gönderilen çözeltideki metal iyonunun konsantrasyonu (C_o) ile kolondan çıkan çözeltideki konsantrasyonu (C) eşit olduğu an analiz tamamlanmıştır ve bu an analizin toplam süresini vermektedir. Dengenin meydana geldiği bu noktada C/C_o oranı '1' e eşittir. Besleme basamağına ait breakthrough eğrisi üzerinde t_m ile t_T zamanı arasında kalan alan, kolonda adsorban madde olarak kullanılan katı fazın toplam kapasitesine eşittir. Diğer bir ifade ile;

Toplam kapasite= B+Y+Z

Olarak hesaplanabilir ve bu üç değerin toplamı toplam kapasiteye eşittir.

Besleme basamağı üzerine bazı deneysel parametrelerin etkisi;

a) kolondaki katı madde miktarı

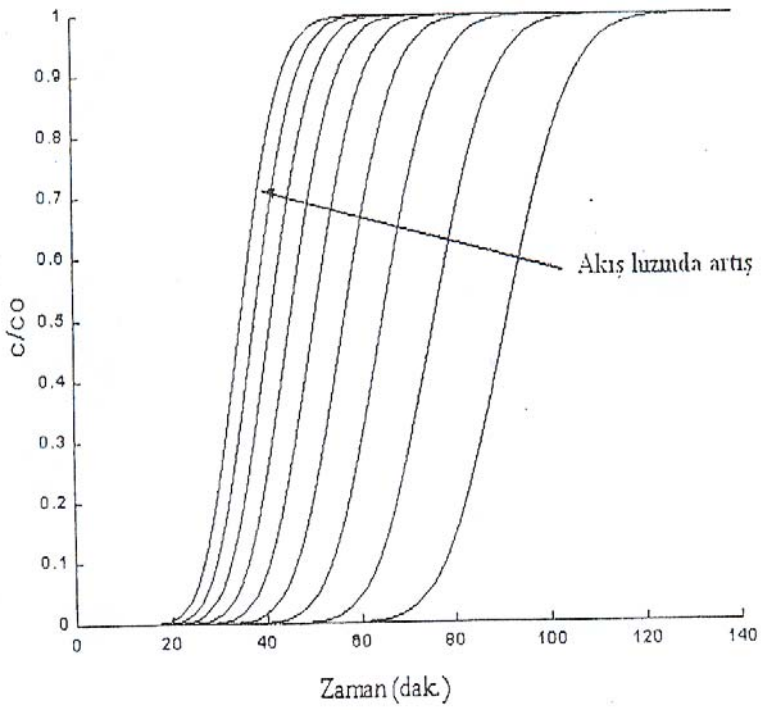


Şekil 1.19. Kolondaki katı faz miktarındaki değişim ile besleme eğrilerinde oluşan değişim.

Kolonda katı faz olarak kullanılan dolgu maddesi miktarının artması ile teorik tabaka sayısı ve buna bağlı olarak kolon kapasitesi artacağı için, breakthrough

süresi ve analizin toplam süresi artar. Sonuç olarak adsorpsiyon çalışması daha fazla zaman almaktadır.

b) çözeltinin kolona besleme hızı



Şekil 1.20. Besleme çözeltisinin kolona besleme hızı ile besleme eğrisinin değişimi.

Kolon kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çözeltinin kolona gönderilmesi kullanılan cihaza bağlı olarak farklı hızlarda olabilmektedir. Çözeltinin kolona gönderilme hızının arttırılması ile kolonda akış hızı artmakta ve buna bağlı olarak breakthrough süresi ve işlemin toplam süresi azalır. Bunun nedeni, teorik tabaka yüksekliği teorik tabaka sayısı ile ters orantılıdır ve teorik tabaka sayısı akış hızı ile değişmektedir. En yüksek kolon verimi tabaka yüksekliğinin en az olduğu ve tabaka sayısının en fazla olduğu noktada olmaktadır.

c) kolondaki katı fazın tanecik boyutu

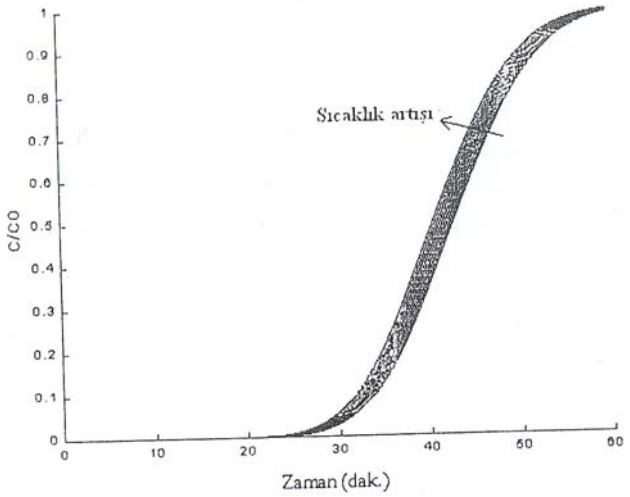
Adsorpsiyon çalışmalarında kolon kullanıldığı zaman dolgu maddesi olarak kullanılan katı fazın tanecik boyutu analiz süresine etki etmektedir. Dolgu maddesinin tanecik boyutunun küçültülmesi ile metal iyonları katı fazdaki aktif bölgelere daha kolay ulaşmakta ve buna göre de analiz süresi kısalmaktadır. Kolondan geçen çözelti kolonu daha kısa sürede tek edeceği için elde edilen eğriler daha dik ve keskin görüntü sergilemektedir. Bunun yanında kolondaki teorik tabaka sayısının da artması ekstraksiyon verimini arttırmaktadır.

d) kolondaki boş alan

Kolonda boş alanlar bulunması istenilmeyen bir durumdur ve dolgu maddesinin yeteri kadar iyi doldurulup doldurulmadığı ile ilgilidir. Bu sebeple boşluklar en az olacak şekilde bir doldurma yapılmalıdır. Kolondaki boşluklar 'kanallaşma' ya neden olur ve bu durum ekstraksiyon işlemlerinin verimliliğini önemli ölçüde düşürür. Çünkü kolondaki dolgu maddesi ile metal yeterli oranda etkileşmesi engellenmiş olur.

e) sıcaklık

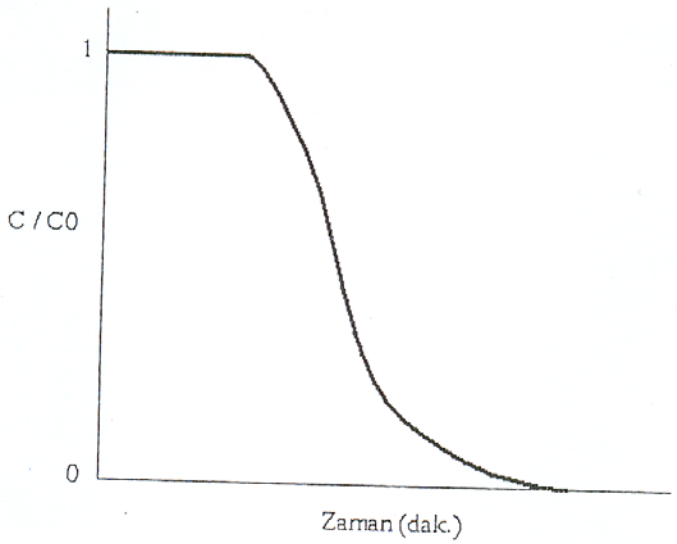
Bir adsorpsiyon çalışmasında breakthrough kapasitesi artması veya azalması üzerine sıcaklık doğrudan etkilidir. Sıcaklığın etkisi ile breakthrough eğrilerinin değişmektedir. Sıcaklık azaldıkça breakthruogh kapasitesi artmakta ve eğriler daha dik bir görünüm sergilemektedir.



Şekil 1.21. Sıcaklık artışı ile besleme eğrisinin değişimi.

1.13.5.2. Yıkama basamağındaki breakthrough eğrisi

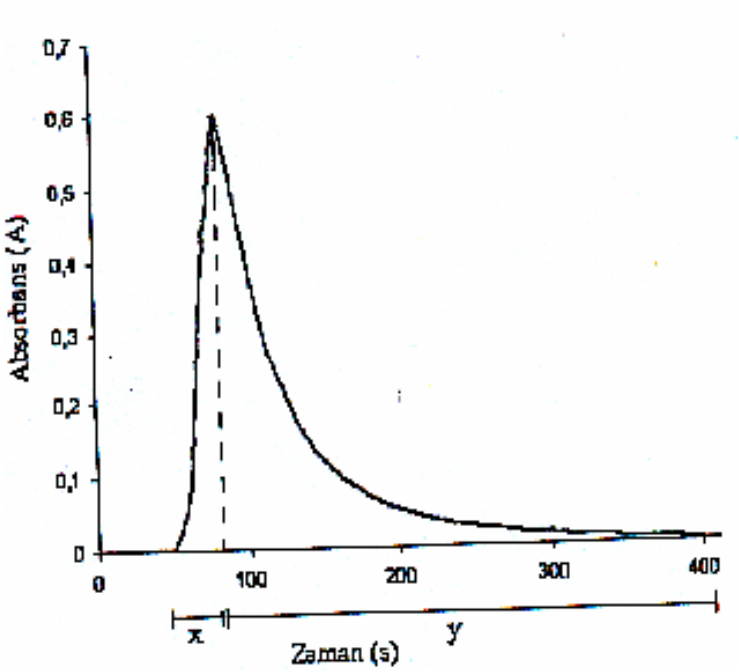
Kolon kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında denge meydana gelinceye kadar kolona metal çözeltisi gönderildikten sonra, kolon hiç tutunmamış veya zayıfça tutunmuş türleri uzaklaştırmak amacı ile uygun bir çözücü geçirilerek yıkanır. Bu işlem sırasında dedektörde önce düz bir şekilde ilerleyen ve daha sonra azalarak minimum bir değere ulaşan bir eğri elde edilir (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Yıkama basamağında gözlenen breakthrough eğrisi.

1.13.5.3. Sıyrılma basamağındaki breakthrough eğrisi

Kolonda kuvvetli bir şekilde tutulmuş türlerin uygun bir sıyırma reaktifi ile sıvı faza alınması esnasında sıyırma piki elde edilir. Sıyırma işleminin sonucunda dedektörde elde edilen pikin simetrisi aşağıda görülmektedir.



Şekil 1.23 Sıyırma basamağında gözlenen breakthrough eğrisi.

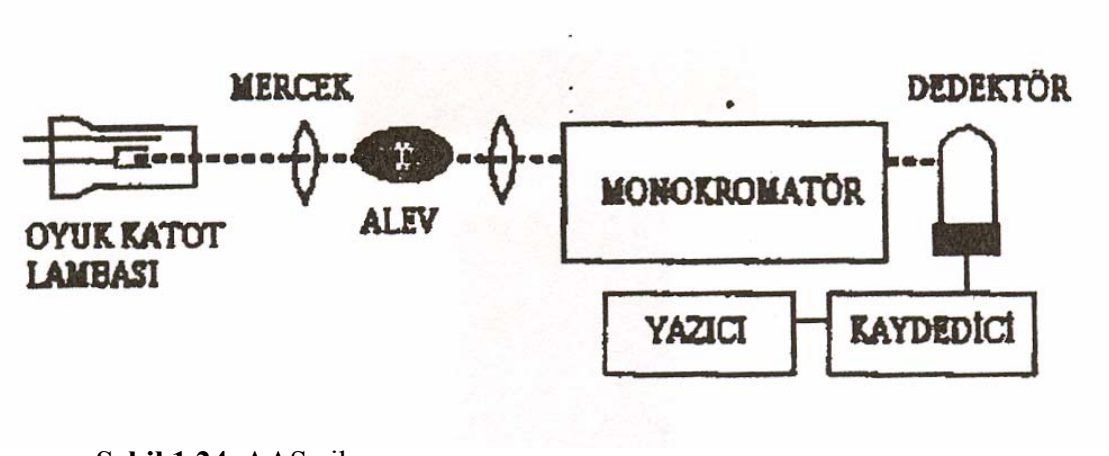
Grafikte x ve y ile temsil edilen sayıların birbirine eşit veya eşit değerlere yakın olması yani bu iki değerin oranının '1' e yakın olması pik simetrisinin iyi olması anlamına gelmektedir. Eğer bu değer '1' den büyükse pikte yayılma vardır, bu durum çoğu zaman sıyırma reaktifinin etkin olmadığı durumlarda gözlenmektedir. Bu işlemden sonra kolondan tekrar yıkama çözeltisi geçirilmelidir.

1.13.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

İlk olarak 1953 yılında Avustralyalı fizikçi Alan Walsh, atomik absorpsiyon olayını kimya laboratuarında kantitatif analitik cihazlar kullanarak göstermiştir. Günümüzde ise AAS metoduna dayalı çok geniş bir alanda çalışmalar yapılmaktadır.

Güneş ışınının pirizmadan geçirilmesi ile ışın dağılır ve renkli bir spektrum oluşturur. Bu işlem sırasında çeşitli bileşenlerden oluşmuş olan güneş bileşenlerine ayrılmıştır. Işığın bu şekilde kendisini oluşturan bileşenlerine ayrılması ile spektrum oluşur ve bu bileşenlerin madde ile etkileşimi *spektroskopi* olarak ifade edilmektedir. Elde edilen bu spektrum atom ve molekül yapılarının açıklanması için çok önemlidir. AAS yöntemi de bileşiklerin tanınması için kullanılan bir tekniktir.

AAS yöntemini kullanılarak bir elementin analizini yapmak için, o elementin çözeltisi buhar fazına geçirilir, temel durumda gaz fazında bulunan atomların üzerine ışın demeti gönderilir. Bu ışını absorplayan atomlar bir üst enerji düzeyine çıkarlar. Analizi yapılan elementin konsantrasyonu, atomların üzerine gönderilen ışın şiddeti ile atomlar tarafından absorplanan ışın şiddetinin mukayese edilmesi ile tesbit edilir. AAS cihazının şeması Şekil 2.11 de görülmektedir;



Şekil 1.24. AAS cihazının şeması.

AAS cihazı, ışın kaynağı, numune tutucu, dalga boyu seçici, dedektör, sinyal işleyicisi ve gösterge kısımlarından meydana gelmektedir. Işın kaynağı, çalışılan metal veya yarı metalin atomları tarafından absorplanan ışımayı sağlar. Işın kaynağından çıkan atomlar temel enerji seviyesine dönerken kendi dalga boylarında

ışınım yaparlar. Bu ışın ortamda bulunan serbest atomlar tarafından absorbe edilir ve analiz gerçekleştirilir. AAS de iki tür girişimden söz edilebilir. Bunlar spektral girişim ve kimyasal girişim olarak adlandırılmaktadır. Spektral girişimler, analizi yapılan türün esas çizgisi ile girişim yapan türlerin absorpsiyon çizgilerinin örtüştüğü durumda meydana gelmektedir. Bu tür girişimler pozitif hataya sebep olurlar. Kimyasal girişimler ise, analizi yapılan elementin çeşitli kimyasal işlemler sonucu absorpsiyon karakteristiklerinin değişmesi ile meydana gelirler ve spektral girişimlerden daha yaygındırlar. Bu tür girişimlerin etkileri bazı uygun deney koşulları sağlanarak azaltılabilmektedir. Teorik olarak atomik absorpsiyonda genellikle absorbans konsantrasyon ile doğru orantılıdır, ancak çoğunlukla bu doğrusallıktan sapmalar ile karşılaşılmaktadır. Bu nedenle AAS metodu kullanılarak gerçekleştirilen her analiz için numune konsantrasyonunu da içine alan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Atomik absorpsiyon kullanılarak hemen bütün metal veya yarı metallerin analizi yapılabilmektedir (Skoog, D.A., 1998).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI

2.1. Kaynak Araştırması

2.1.1. kendiliğinden toplanan tekli tabakalar ile ilgili makaleler

Literatürde nano yapıda kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (self assembled monolayerlar) hazırlamak için değişik çalışmalar yapılmıştır. Tekli tabakaları hazırlamak için farklı destek maddeleri yani adsorban yüzeyler kullanılmıştır. Destek maddeler farklı organik bileşikler kullanılarak modifiye edilmiş ve amaçlarına uygun olacak şekilde farklı yapılar oluşturulmuştur.

Gooding ve ark., (2002), kendiliğinden toplanan tekli tabakalar alanındaki gelişmeleri anlattıkları çalışmalarında, yüzey modifikasyonu ile moleküler "blok inşa etmek" düşüncesini nanoteknolojinin temel prensibi olarak açıklayarak elektrokimyada "birleştirilmiş moleküler sistemler" in üretiminin önemini anlatmışlardır. Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar yani self assembled monolayerlar (SAMs) kullanılarak yüzeylerin reaksiyon özelliklerinin geliştirilmesi ve modifiye elektrotların üretimi için tekli tabaka yapıların kullanılmasının son derece önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bunların yanında kendiliğinden oluşan tekli tabaka yapılar alanında teknolojik son gelişmeler belirtilmiştir.

Guo-hua ve Higashitani, (2000), tekli tabaka hazırlama ile ilgili çalışmalarında cam yüzeyi üzerine oktadesiltriklorosilan (OTS) bileşiğini kullanarak immobilizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri modifiye yapıyı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile aydınlatılmıştır. Tekli tabaka yüzeyine su damlası damlatmak

yolu ile oda sıcaklığında ve hava ortamında yüzey temas açısı ölçümünü incelemişlerdir. Oluşturdukları tekli tabaka yapı olan OTS/cam molekülünün adsorpsiyon özelliğini araştırmışlardır. Sonuçta adsorban yüzeyine moleküllerin adsorpsiyonunun genellikle fiziksel olduğunu ancak bazen de moleküllerin bir kısmının yüzeye oldukça kuvvetli bağlanarak adsorban yüzeyi ile fiziksel etkileşimlerden daha kuvvetli olan kimyasal bağlarla bağlandığını belirtmişlerdir.

Polli ve ark., (2000), çalışmalarında, ısı ile muamele sonucunda destek maddesi yüzeyinde toplanarak oluşan ince filmlerin yapılarını açıklamayı amaçlamışlardır. 323 K de kolloidlerin depozisyonu ile ZnO_2 filmleri oluşturmuşlardır. Reaksiyon sırasında görünür bir çökelme meydana gelmeden depozisyonun gerçekleşmesini sağlamışlardır. Oluşturdukları filmleri yüksek çözünürlük transmission elektron, analitik elektron ve taramalı (scanning) elektron mikroskopları ile karakterize etmişlerdir.

Kong ve ark., (2002), $HClO_4$ çözeltisi ortamında Au(II) yüzeyi üzerine schiff bazı bileşiği immobilize ederek kendiliğinden toplanan tekli tabaka yapı oluşturmuşlardır. Elde ettikleri modifiye yapıyı elekrokimyasal teknikler ve elekrokimyasal tarama mikroskop (ECSTM) cihazını kullanarak aydınlatmışlardır. Daha sonra dönüşümlü voltametri metodunu kullanarak shift bazının adsorbsiyonunu çalışmışlar ve elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemişlerdir.

Ren ve ark., (2003), alüminyum wafer kaplı polietilenimin (PEI) üzerine stearikasitin (STA) adsorbsiyonu işlemini gerçekleştirmek sureti ile hidrofobik ultra ince film hazırlamışlardır. Oluşan yeni tekli tabaka yapıyı su yüzey temas açısı ölçümü, elipsometri, fourier transform infrared spekroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.

Chrisey ve ark., (1996), oksitlenmiş silikon ve füzlenmiş silika yüzeyleri üzerine kendiliğinden toplanan silan filmlerini oluşturmak amacıyla tiol ile modifiye edilmiş DNA molekülünü kovalent olarak yüzeye bağlamışlardır. DNA nın tekli tabaka filmi

ile etkileşimini ve karakterizasyonunu UV spektroskopisi, su yüzey temas açısı ölçümü ve hibritleme metotlarını kullanarak aydınlatmışlardır.

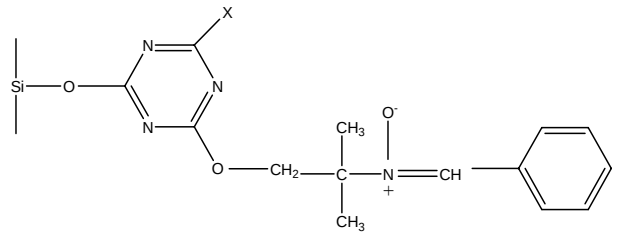
Kim ve ark., (2004), protein chipleri ve biyosensörlerin üretilmesi için, cam yüzeylerini bazı hidrofilik polimerleri kullanarak modifiye etmişlerdir. Yüzeyin aktivasyonu ve cam yüzeyi ile polimer filmin bir araya getirilmesi işlemi iki farklı yolla gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi, amino gruplar içeren ve yüzey ile reaksiyona girebilen polimerin cam yüzeyini kaplaması ile gerçekleştirilmiştir. İkincisi ise, polimerin serbest radikal zincir polimerizasyonu ile cam yüzeyine immobilize olmasıdır. Her iki yol ile de sentezlenen ince film yapıları, su yüzey temas açısı, atomik kuvvet mikroskobu, elipsometri, X-ışınımlı fotoelektron spektroskopisi yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

Flink ve ark., (2001), oksitli silikon ve cam gibi hidroksillenmiş yüzeyler üzerine farklı yapıda fonksiyonel grup içeren moleküllerin yüzey reaksiyonu üzerinden bağlanması yolu ile tekli tabaka sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yapıyı ise, ıslanabilirlik çalışması, elipsometri, IR spektroskopisi, X-ışınımlı (X-ray) fotoelektron spektroskopisi, UV-visible absorbsiyon spektroskopisi ve flouresans mikroskobu ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

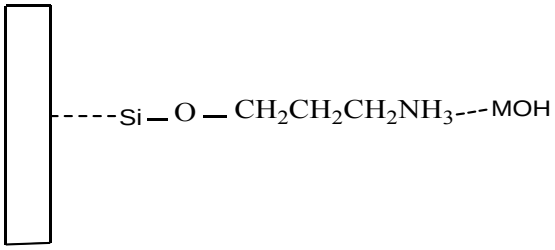
Liu ve ark., (2002), metal iyonlarını adsorbe eden hibrit materyalini gözeneksiz cam küreciklerin yüzeyine çitozan molekülünün immobilizasyonu ile hazırlamışlardır. Cam kürecikleri önce 100^{o}C de 4M NaOH çözeltisinde ön muamele yaparak aktifleştirme işlemini yapmışlar ve ardından aminopropiltrietoksisilan (APES) bileşiği ile muamele ederek amin fonksiyonel uç gruplu bağlı cam yüzeyi elde etmişlerdir. Daha sonra, amin grupları bağlı cam küreleri 25^{o}C de gluteraldehit ile reaksiyona tabi tutulmuş ve buradan çitozan molekülünü yüzeye bağlamayı gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri çitozan ile modifiye edilmiş yüzeyleri flouresans mikrokobu ve infrared spektrumu ile aydınlatmışlardır. Fonksiyonellendirdikleri cam kürecikleri, Cu^{+2}, Ag^{+}, Pb^{+2}, Fe^{+3} ve Cd^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonunu ve kolonda seçimlilik özelliğini araştırmışlardır. Sonuçta metallerin çoğunun kolonda büyük oranda tutulduğunu bildirmişlerdir.

Gooding ve Hibbert, (1997), kendiliğinden toplanan tekli tabakaların uygulamaları ile ilgili çalışmalarında proteinlerin immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında altın yüzeyi üzerine önce alkentiol tekli tabakaları oluşturmuşlar ve bu tabakalar üzerine enzimlerin bağlanması sureti ile enzim elektrotların yapılmasına temel oluşturmuşlardır. Bu çalışmada enzim immobilizasyonu yanında yine enzim elektrotu yapımında kullanılan farklı immobilizasyon metotları göze çarpmaktadır. İlaveten, sensör yapımı ve modellemesi ile tekli tabaka alanındaki gelişmeleri tartışmışlardır.

Bulount ve ark., (1980), çalışmalarında derişik HCI kullanarak aktive ettikleri cam küreciklere önce siyanürikklorid (CC) molekülünü bağlamışlar ve bu yapının üzerine α-fenil-N-[(I-hidroksi-2-metil)-2-propil] nitron (HOPBN) molekülünü bağlamışlardır. Elektron spin rezonans (ESR) srektroskopisi ölçümü ile yüzeyi aydınlatmışlar ve sonuçta HOPBN bileşiğinin yüzeye kovalent olarak bağlandığını tespit etmişlerdir. Aşağıda cam yüzeyine HOPBN bileşiğinin bağlanması ile oluşan tekli tabaka yapı görülmektedir;



Li ve ark., (2004), silanlanmış amino uçlu kuartz yüzeyler üzerine 5,10,15,20-tetra-(p-klorofenil)-porphyrin metal hidroksil bileşikleri (MOH,M=Gd,Tb,Er,Lu) nin tekli tabaka yapılarını sentezlemişlerdir.. Elde ettikleri yapıyı UV-visible spektroskopisi ve X-ray foto elektron (XPS) spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Oluşturdukları yapı içindeki MOH molekülünün yönlenmesi ve adsobsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Ayrıca asidik ve bazik ortam şartlarında tekli tabakaların davranışını araştırmışlardır. Aşağıda sentezledikleri tekli tabaka yapının şematik gösterimi verilmektedir;

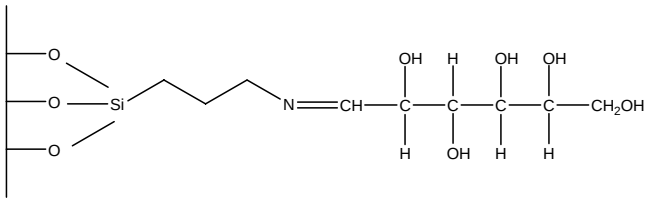


Ulman, (1996), yapmış olduğu çalışmada tekli tabaka hazırlama ile ilgili yapılan çalışmaları ilk uygulandığı günden 1996 yılına kadar derlemiştir. Tekli tabakaların hazırlanma metotları ve uygulama alanları hakkında bilgiler vermektedir. Altın ve cam gibi değişik katı destek maddelerin yüzeyleri üzerine oluşturulan tekli tabakalar ile yapılan çalışmalar verilmiştir. Yüzey özellikleri ve yüzey karakterizasyonu ile ilgili bilgiler vermiştir. Farklı uygulama alanlarında kullanılan farklı özellikte tekli tabakalar hakkında bilgiler tartışılmıştır.

Wang ve ark., (2004), sol-jel metodu ile cam yüzeyi üzerine Al_2O_3 bileşiğinin ultra-ince filmini hazırlamışlar ve ardından 500° C de sinterleştirmişlerdir. Araşidik asit tekli tabakalarını (AHHDA-SAM) cam yüzeyine, sol-jel moleküler toplanma prosesini kullanarak Al_2O_3 ince filmler hazırlamışlardır. Yeni oluşan yapının ıslanabilirlik davranışını, yapısını, yüzey temas açısını, X-ray fotoeelektron spektroskopisi, fourier transform infrared spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ile tespit etmişlerdir. Destile su ile yapmış oldukları temas açısını 105° bulmuşlardır. Oluşturdukları tekli tabaka yapının sürtünme karşısındaki davranışlarını araştırmışlardır.

Zhang ve ark., (2005), silikon, kuartz ve altın katı destek maddelerinin amin uçlu fonksiyonel gruplarına hidroksilpoliimid (HPI) molekülünü bağlayarak ultra ince film sentezlemişlerdir. HPI ile ester grupları arasında köprü vasıtası olarak tereftalol klorid kullanmışlardır. Fourier transform infrared spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi, UV-vis adsorbsiyon spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu, elipsometri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanarak yüzeyi analiz etmişlerdir. Sonuçta elde ettikleri yüzeyin, yüksek sıcaklıklarda, polar çözücü ile muamele edildiğinde aşınmaya karşı oldukça dirençli olduğunu bildirmişlerdir.

Wang ve ark., (2005), SBA-15 destek maddesi üzerine aşılama metoduna göre fonksiyonlu poliol maddesini immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri materyalin bor metaline karşı yüksek seçimlilik gösterdiğini bulmuşlardır. Aşağıda oluşturdukları tekli tabaka yapının şematik gösterimi verilmiştir;



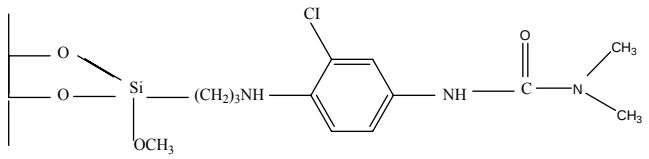
SBA-15 maddesini destek maddesi olarak tercih etme sebeplerini, molekülün, yapısı, hidrofilikliği, sağlamlığı, yeniden fonksiyonelleştirmeye uygun olması ve adsorban olarak kullanılabilmesi olarak belirtmişlerdir. Poliol-fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 destek maddesinin bor izotoplarını ayırmak için uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Sasada ve ark., (2005), çalışmalarında, polikondense filmler üretmek için tekli tabakalar radyasyon polimerleşmesi ile hazırlamayı başarmışlardır. Diasetilen içeren polikondense filmleri 9,11-dokosadin-1,20-dikarboksilik asit (DDY-DA) ve 4,4'-diaminodifenilmetan dihidroklorit (DAM) bileşiklerini kullanarak sentezlemişlerdir. 1-etil-3-[3-(dimetilamino)propil]karbodimid hidroklorit (EDC) ve N-hidroksisusinimid (NHS) moleküllerini ise kondensasyon işlemini sağlamak amacı ile kullanmışlardır. Yüzeyi silanlamak için ise 3-dietoksimetilsilypropilamin bileşiği kullanmışlardır. Daha sonra DAM ile reaksiyona sokarak DDyDM/DAM ince filmini oluşturmuşlardır. Elde ettikleri filmin infrared spektrumunu, UV-visible adsorbsiyon spektrumunu ve raman spektrumunu kullanarak yapısını aydınlatmışlardır.

Jiao ve Liu, (2005), N-N'-bis(salisiliden)-1,10-dekandiamin (BSC 10) schiff bazını sentezlemişler ve tek zincirli schiff bazı olan 2-hidroksibenzaldehit-oktadesilamin (HBOA) ile mukayese etmişlerdir. HBOA tekli tabakası hava/su ortak yüzeyinde oluşurken, BSC 10 schiff bazı tekli tabakasının su yüzeyinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Oluşan filmi UV-visible spektrofotometresi ve FTIR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

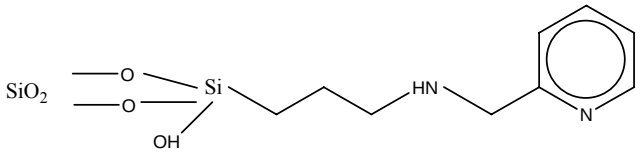
2.1.2. silika jel yüzeyi üzerine oluşturulan tekli tabakalar ile ilgili makaleler

Prado ve Airoldi, (2001), özellikle ektraksiyon, ayırma veya kataliz destek maddesi olarak kullanılmak üzere basit veya kompleks yapıda farklı fonksiyonel grup bulunduran destek maddeleri kullanarak modifiye silika jel oluşturmuşlardır. Bunun için, 3-trimetoksisilypropilamin bileşiğini kullanmışlar ve daha sonra amin grupları üzerinden silika jel yüzeyine bir pestisid bileşiği olan 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilüre (diuron) bileşiğini immobilize etmişlerdir. Pestisid bileşiğinin uygun amino gruplarına kovalent bağla bağlandığını belirtmişlerdir. Aşağıda pestisid bileşiği immobilize edilmiş tekli tabaka görünümü verilmiştir;



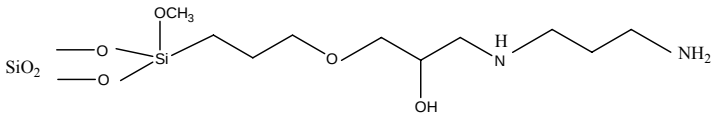
Oluşturdukları modifiye yapıyı ^{13}C, ^{29}Si, NMR spektrumu ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Elde ettikleri modifiye yapıyı pestisid bileşiklerin sudan uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Modifiye yapının kimyasal değişime uğramadığını ve biyoaktifliğinin azalmadığını, bu sebeple yeraltı suları ve nehirlerde pestisid uzaklaştırılması için kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Sales ve ark., (2004), ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmak amacı ile 2-aminometilpridin (AMP) bileşiğini silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. Reaksiyonun ilk basamağı olarak silanlama reaktifi olan 3-kloropropiltrimetoksisilan ile silika jelin reaksiyonundan Si-CI bileşiğini elde etmişler ve daha sonra bu bileşiğe AMP şelat molekülünü bağlamışlardır. İmmobilizasyon reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini IR spektroskopisi ve termagravimetri ölçümleri ile açıklamışlardır. Elde ettikleri immobilize yapı şematik olarak aşağıda gösterilmiştir;



Son olarak modifiye silika jelin sulu çözeltilerden iki değerlikli katyonlar olan bakır, kobalt, nikel ve çinkonun adsorbsiyonunu çalışmışlardır. Sonuç olarak, AMP bileşiği bağlayarak modifiye edilmiş olan silika jel yüzeyinin kolaylıkla metal adsorbsiyonunu sağladığını göstermişlerdir.

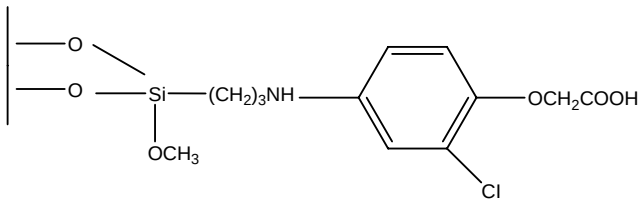
Sales ve ark., (2002), çevreye zarar veren ve kirlilik yaratan büyük miktardaki zararlı atıkların ve toksik maddelerin uzaklaştırılması için geliştirilmiş çevre dostu yapılar oluşturmak amacı ile, heterojen ve homojen prosesler ile ayrı ayrı 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan bileşiğini kullanarak silika jeli silanlamışlar ve bu bileşiğin fonksiyonel uç grupları üzerinden propan 1,3 diamin molekülünü immobilize etmişlerdir. Modifiye silika jeli elementel analiz, ınfrared spektroskopisi, yüzey alanı ve termagravimetri ile karakterize etmişlerdir. İki ayrı proseste oluşturulan immobilize yapılar kıyaslanmış ve sonuç olarak heterojen proseste immobilize ürün daha kolay oluşmuş ancak homojen proseste de ürün verimi bağlanan grubun fazla olması ile birlikte artmıştır. Sentezledikleri tekli tabaka yapı aşağıda görülmektedir;



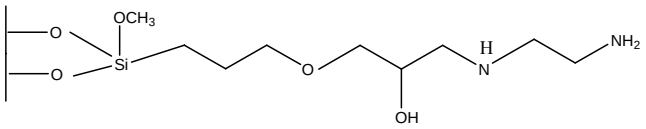
Santos ve ark., (2002), silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonu için 3-(trimetoksisily)-propan-1-tiol (MPTS) bileşiğini kullanarak silanlamışlardır. Elde ettikleri modifiye ürünü, BET metodu, ^{29}Si NMR, FTIR, CP-MAS ile karakterize etmiş ve daha sonra civanın adsorbsiyonu için kullanmışlardır. Tiol modifiye edilmiş silika jel yüzeyinin, civa(II)klorür ve bromürün su, metanol, etanol ve su-metanol karışımında hazırlanan çözeltilerde adsorbsiyon özelliğini incelemişlerdir.

Adsorbsiyon deneyleri için kesikli sistem kullanmışlar ve modifiye silika jelin maksimum adsorbsiyon kapasitesini tayin etmek için Langmuir adsorbsiyon izotermine uygulamışlardır. Sonuçta, sulu çözeltilerde adsorbsiyon sıcaklıkla artmış olduğunu, su-metanol karışımında ise adsorbsiyonun %75su / %25 MeOH > %50su / %50MeOH > %25su / %75MeOH şeklinde değiştiğini bulmuşlardır.

Prado ve ark., (2001), silika jel yüzeyine bir herbisid bileşiği olan 2,4-diklorofenoksiasetikasit (2,4-D) bileşiğini immobilize etmişler ve daha sonra bu modifiye yüzeyi Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin adsorbsiyonu çalışmalarında adsorban yüzey olarak kullanmışlardır. Çözücü olarak su ve etanol kullanmışlar ve sonuçta, su ortamında sırası ile Cu, Ni, Zn, Cd için maksimum adsorbsiyonunu 0.44, 0.32, 0.27 ve 0.14 mmolg^{-} iken etanol ortamında 0.75, 0.52, 0.47 ve 0.38 mmolg^{-1} olarak bulmuşlardır. Ayrıca sürekli sistem ile kolon çalışmalarına göre de aynı metal iyonlarının ayırma işlemi yapmışlardır ve sonuçta pH≤3 iken hiçbir adsorbsiyon gerçekleşmemiş olduğunu, pH 6-7 civarında ise adsorbsiyonun oldukça fazla artış gösterdiğini ve maksimum değerini aldığını bulmuşlardır. Aşağıda elde ettikleri yapının gösterimi verilmiştir;



Sales ve ark., (2003), atık sulardan toksik ağır metallerin uzaklaştırılması için modifiye edilmiş silika jel kullanılmasını önermişlerdir. Modifiye ürünün sentezlenmesi için silanlama vasıtası olarak 3-glikodoksipropiltrimetoksisilan bileşiğini kullanmışlardır. Reaksiyonda -epoksi halkasının açılarak homojen şartlarda etilendiamin molekülünün bağlanması ile yeni bir bileşik oluşturulmuştur. Aşağıda sentezledikleri tekli tabaka yapı görülmektedir;



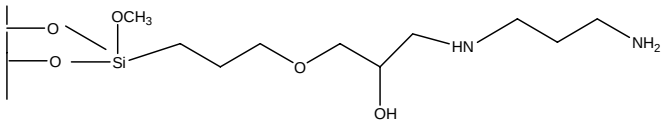
Elde ettikleri modifiye silika jeli elementel analiz metodu ile aydınlatmışlar ve bu yüzeyin metal adsorbsiyon özelliğini çalışmışlardır. Çalışmalarının sonucunda metallerin Cu>Co>Zn>Ni sırası ile maksimum adsorbsiyon kapasitesi gösterdiğini bulmuşlardır.

Mahmoud ve ark., (2004), -amin türevleri olan ve (I-IV) numaraları ile isimlendirdikleri bileşikleri silika jel yüzeyine immobilizasyonu gerçekleştirmişler ve bu yolla dört tür modifiye silika jel sentezlemişlerdir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu için IR spektroskopisi, sekonder iyon kütle spektroskopisi (SIMS) metotlarına göre ölçümler yapılmış ve termal sağlamlık, potansiyometrik titrasyon verileri, metal bağ oranı ve bazı belirli iyonların seçimlilik özellikleri çalışılmış ve sonuçları bu çalışmada sunulmuştur. Sonuçta elde ettikleri modifiye ürünün seçimlilik oranı, diğer metallere oranla kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarında daha fazla gözlemişlerdir.

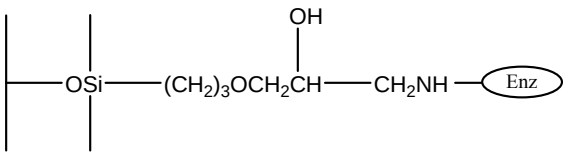
L-S Li ve ark., (2004), yüksek performans sıvı kromatografisinde adsorban olarak kullanmak amacıyla sentezledikleri modifiye silika jel için ilk olarak 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan bileşiğini silika jele bağlama vasıtası olarak kullanmışlar ve daha sonra p-ter-bütil-kaliks[6]-1,4-benzokrown-4 bileşiği ile silika jeli modifiye etmişlerdir. Yeni yapıyı diffuse reflectance infrared fourier transform spektroskopisi (DRIFT), elementel analiz ve termal analiz metotları ile aydınlatmışlardır. Çalışmalarında yeni kaliksaren bağlı yapının değerlendirilip kromatografik performansının araştırılmasını amaçlamışlardır. Deneylerinin neticesinde aldıkları kromatografik sonuçlara göre yeni adsorban yapının mükemmel özellik taşıdığını belirtmişlerdir.

Sales ve Airoldi, (2004), tekli tabaka sentezleme ile ilgili çalışmalarında iki farklı yol kullanmışlardır. Bunlardan ilk olarak, 3-glisidoksiproiltrimetoksisilan bileşiğini

silika jel yüzeyine kovalent olarak bağlayıp daha sonra propan 1,3 diamin molekülünü bu yüzeye heterojen yöntem ile bağlamışlardır (SiHT). İkinci yöntemde ise 3-glisidoksiproiltrimetoksisilan ile ilk olarak diamin bileşiği homojen olarak reaksiyona sokulmuş daha sonra elde edilen molekül silikajel yüzeyine bağlanmıştır (SiHM). SiHT ve SiHM molekülleri için immobilizasyon derecesi sırasıyla 0,8 ve 1,53 $mmolg^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Daha sonra iki değerlikli katyonlar olan nikel, bakır, kobalt ve çinko içeren sulu çözelti ortamlarında ekstraksiyon çalışması yapmışlardır. Sonuçta homojen metoda göre sentezlenen yapının daha fazla sorpsiyon özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Aşağıda şematik olarak sentezlenen yapı gösterilmiştir;



Petri ve ark., (2004), silika jel üzerine Caldariomyces Fumago küfünden ayrılan kloroperoksidaz (CPO) ın immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ürün olarak immobilize enzimi elde etmişler ve CPO maddesinin destek maddesinden yıkama yolu ile ayrılmadığını göstermişlerdir. Bu sebeple kararlı SiO_2-CPO immobilize yapısının oldukça geniş bir alanda uygulanabilirliği ve geniş skalada uzun süre kullanım için oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermişleridir. Son olarak, CPO'ın immobilizasyonunun enzimin sağlamlığını arttırdığını belirtmişlerdir. Sentezledikleri tekli tabaka yapı aşağıda görülmektedir;



Guliono ve ark., (2005), 61-(p-hidroksifenilmetano)fullerene [C_{60}] molekülünün silika yüzeyine kovalent bağlanması ile oluşan tekli tabakasını sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yapının hem statik hem de dinamik yüzey temas açısı ölçümleri

sonucuna dayanarak hidrofobik özellikte bir yapı oluşturduklarını göstermişlerdir. Silika yüzeyine oluşturulan tekli tabaka yapının karakterizasyonu için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-visible spektrumu ve X-ray fotoelektron spektrumu ölçümleri ile aydınlatmışlardır. Bunun yanında oda sıcaklığında belirli basınç altında fotolüminesans spektrumu alınarak sonuçları çalışmalarında göstermişlerdir.

Vieria ve ark., (1999), adsorban madde olarak kullanma amacı ile sentezledikleri modifiye silika jeli BET yüzey alanı, ^{13}C NMR, FTIR diffuse reflectance ve termogravimetri metotlarını kullanarak karakterize etmişlerdir. Merkapto bileşiği kullanarak modifiye ettikleri silika jel (Sil-SH) tekli tabaka yapısını sentezlemişlerdir. Elde ettikleri modifiye yapının adsorpsiyon çalışmaları için gümüş, civa, bakır, çinko iyonlarının etanollü çözeltideki sorpsiyonlarını kalorimetrik titrasyon kullanarak tayin etmişlerdir. Bu veriler sonucunda etkileşimin maksimum kapasitesi (N^S), yüzeyin değişik kaplanmış kısımları için diferansiyel etkileşim entalpileri ($\Delta_{int(i)}H_m$), etkileşimin integral enerjisi (Q_{mon}) ve tekli tabaka için etkileşimin molar integral entalpisini ($\Delta_{mon}H_m$) hesaplamışlardır.

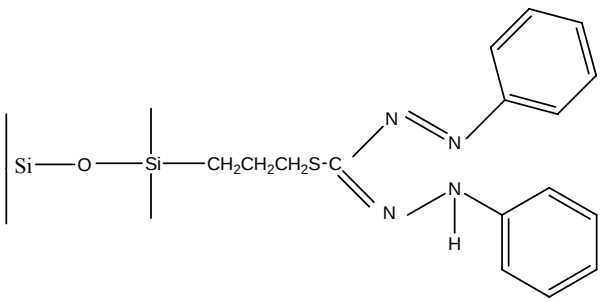
Simoni ve ark., (2000), çalışmalarında Ag(I), Hg(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) gibi katyonlarla kompleks yaparak bu metallerin uzaklaştırılmalarını sağlayan tiol ile modifiye edilmiş silika jel molekülünü, 3-(trimetoksili)propan-1-tiol (Sil-SM), sentezlemişlerdir. İzoperibolik kalorimetrik titrasyon tekniğini kullanarak değişik yüzey kaplamalarının entalpilerini hesaplamışlardır. Etkileşimin maksimum kapasitesi (N^S), yüzeyin değişik kaplanmış kısımları için diferansiyel etkileşim entalpileri ($\Delta_{int(i)}H_m$), etkileşimin integral enerjisi (Q_{mon}) ve tekli tabaka için etkileşimin molar integral entalpisini ($\Delta_{mon}H_m$) hesaplamışlardır. Çalışmalarında net kalorimetrik titrasyon eğrilerinden asit-baz etkileşimleri için entalpi değişiminin direk olarak hesaplanmasını amaçlamışlardır.

Jal ve ark., (2004), katı destek maddesi olarak özellikle silika jelin mekanik olarak sağlamlığından faydalanılması ve silika jel yüzeyine organik ligandın direk olarak veya kovalent olarak bağlanmasını ve bunun yanında eser elementlerin de bağlanabilirliğini araştırmışlardır. Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonunu

incelemişlerdir. Modifiye yüzeyin karakterizasyon teknikleri silika yüzeyine organik veya inorganik çeşitli grupların bağlanması ile fonksiyonlu silika yapı sentezlenmesi için kullanılan metotları belirtmişlerdir. Çeşitli yapılarda modifiye silika yüzeylerinin analitik uygulamalarında özellikle kompleks karışımlardan eser elementlerin saf su elde edebilecek kadar uzaklaştırılabileceğini önermişlerdir.

Tian ve Zhu, (2004), toluidin mavisi immobilize edilerek modifiye edilmiş altın elektrodu kendiliğinden toplanma tekniğini kullanarak silika jel yüzeyinde oluşturmuşlardır. Çalışmalarında ilk olarak toluidin mavisi altın elektrodun yüzeyi üzerine silika tekli tabakasını oluşturacak şekilde bağlamışlardır. Daha sonra ikinci tabakayı oluşturacak olan silan çözeltisi ile yüzeyi muamele etmişlerdir.sentezlemiş oldukları bu modifiye yapıyı kullanarak ortamdaki bulunabilecek kirliliklerden korunmayı amaçlamışlardır. Toluidin mavisi immobilize edilerek modifiye ettikleri silika jelin elektrokimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde çalışmışlardır.

Cestari ve ark., (2004), silika-dithizon (sil-dtz) bileşiğini sentezlemişler ve pH sı 6 olan çözelti ortamında Hg(II) iyonunun adsorbsiyonunu çalışmışlardır. Sıcaklığı arttırarak Hg(II) iyonunun silika yüzeyine kütle transferini çalışmışlardır. Kinetik sonuçları pseudo-birinci basamak Lagergren eşitliğini ve alternatif olarak Aurami kinetik eşitliğini kullanarak hesaplamışlardır. Adsorbsiyon kinetiğinin zaman ve sıcaklıkla değişim oranını hesaplamışlardır. Adsorbsiyon izotermi sonuçlarını Freundlich modeline uygulamışlardır. Oluşturdukları tekli tabaka yapı aşağıda görülmektedir;



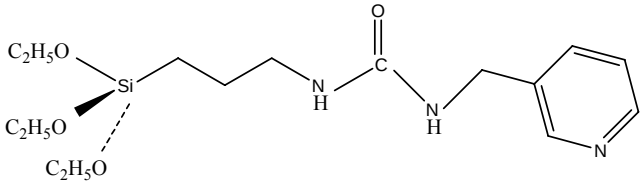
Prasad ve Banerjee, (2003), cephalosporins (cefaclor) ve penisilinler (amoxycillinler ve ampicillinler) den türetilmiş oksazolonu silika jel molekülüne bağlamışlardır. Bu bileşiği kolon kramotagrafisinde katı faz ekstraksiyonu için kullanmışlardır. pH 7,5 değerinde ve akış hızı 5,0 $mldk^{-1}$da uzun ve geniş (çap sırasıyla 13 cm-1,4 cm) kolon kullanarak oksazolonun kantitatif sorpsiyonunu ve yüksek seçimlilik özelliğini araştırmışlardır.

Balköse ve ark., (1999), $COCI_2$'nin silika jel ile yüzey reaksiyonundan elde edilen modifiye silika jeli paket kolonda adsorban olarak kullanmışlardır. Modifiye silika jelin yüzey özelliklerini ınfrared spektroskopisi (IR), X-ray diffraction elektron mikroskobu ve UV-visible spektrometresi metotları ile araştırmışlardır.

Sabarudin ve ark., (2005), çitozan reçineden türetilmiş N-metil-D-glusamin (CCTS-NMDG) bileşiğini, temel madde olarak çapraz bağlı çitozan (CCTS) kullanarak sentezlemişlerdir. CCTS bileşiğinin amino gruplarına, N-metil-D-glusamin bileşiğinin bir miktarı klorometiloksiranın kolu üzerinden bağlanmışlardır. Sentezlenmiş olan bu reçine üzerine 59 elementin adsorbsiyon davranışını kolon metodunu kullanarak incelemişler ve sonuçları ICP-MS ile ölçmüşlerdir. Sonuçta CCTS-NMDG reçinesi oldukça yüksek boron sorpsiyonu gösterdiğini bulmuşlardır. Bu reçinenin sorpsiyon kinetiği diğer ticari olarak elde edilebilen reçinelere göre oldukça hızlı olduğunu göstermişlerdir. Sentezlenen reçinenin diğer avantajları ise; 1) Doğal pH aralığında boronun sorplanabilmesi, 2) Uzaklaştırılmak istenen maddenin tamamen uzaklaştırılabilmesi, 3) Uzun süreli kullanımda etki kaybının olmaması, 4) Geniş bir konsantrasyon aralığında boronun uzaklaştırılabilmesi, 5) Nitrik asit kullanarak boronun tamamen sıyrılabilmesi, olarak sıralamışlardır. Bunun yanında sentezlenen reçinenin su içinde boron olduğu durumda da kullanılabildiğini belirtmişlerdir.

Cruz ve ark., (1999), metal tetrafenil polihidrin, (MTTP), bileşiğinin Si veya SiO_2 katı fazlı destek maddesi üzerine metal kompleksleşmesi reaksiyonu ile tekli tabaka oluşturmuşlardır. M simgesi ile gösterilen metal olarak kobalt ve çinko

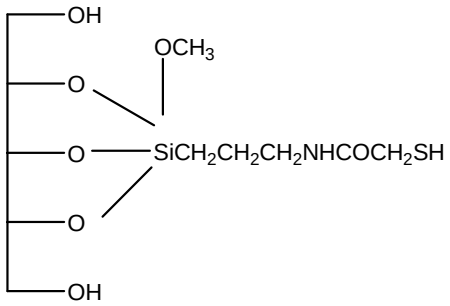
kullanmışlardır. Oluşan tekli tabaka yapısını X-ray fotoelektron spektroskopisi ile aydınlatmışlardır. Aşağıda oluşturdukları tekli tabaka yapı görülmektedir;



Arakaki ve ark., (2002), tiol-etilenimin grubu ile etanol, metil etil keton ve asetonitril gibi hem su içeren hem de susuz çözücü ortamlarında silika jeli fonksiyonellendirmişlerdir. Kesikli metot ile yaptıkları adsorbsiyon deneylerini bakırın hem nitrat tuzu hem de klor tuzu ile çalışmışlar. Sonuç olarak sırasıyla maksimum adsorbsiyonu, metil etil keton>etanol>asetonitril>su ortamlarında tayin etmişlerdir.

Jääskeläinen ve ark., (1998), adsorban olarak silika ve mika kullanarak izooktan ve izooktan/toluen karışımı olan iki tür çözelti ortamında bakırın adsorbsiyonunu çalışmışlardır. Ölçümlerini titrasyon, gaz kromatografisi ve atomik adsorbsiyon ile yapmışlardır ve deney sonuçlarını Langmuir adsorbsiyon izotermine uygulamışlardır. Modifiye silika jele yüzey özelliklerinin ve çözücü türünün etkisini pH kontrolü altında çalışmışlar ve sonuçlarını yorumlamışlardır.

Machado ve ark., (2004), çözelti ortamından bakırın uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarında silika jel destekli tekli tabakalardan faydalanmışlardır. Destek maddesi olarak kullanılan silika jeli modifiye etmek için ilk olarak aminopropiltrimetoksisilan bileşiği ile reaksiyona sokup -amin grupları bağlı silika jeli (SIL-NH_2) elde etmişler ve daha sonra tioglikolik asit ile reaksiyonundan modifiye silika jel olan (Sil-Ntga) bileşiğini sentezlemişlerdir. Aşağıda sentezledikleri tekli tabaka yapı görülmektedir;



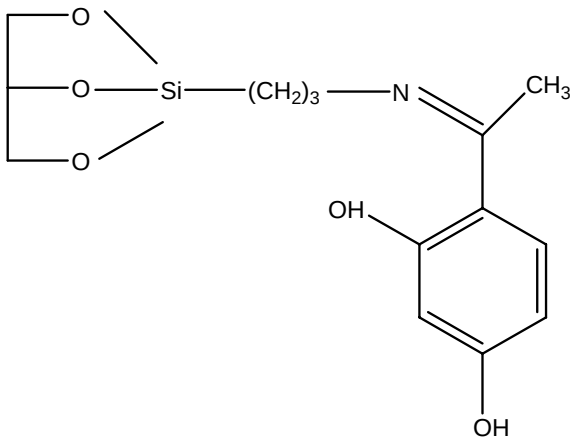
Elde ettikleri modifiye ürünü elementel analiz, ^{13}C NMR ile karakterize etmişler ve son olarak bakır iyonunun su/etanol karışımı ortamında adsorbsiyon çalışmasını yapmışlardır. Modifiye olan yeni ürünün çok iyi adsorbsiyon özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir.

Sekine ve Nakatani, (2002), çalışmalarında, mikrokapiler injeksiyon ve mikro adsorbsiyon metotlarını kullanarak rodamin 6G maddesinin su ortamında çeşitli pH ortamlarında ve iyonik yapıda silika jel üzerine sorpsiyonunu çalışmışlardır. Sonuçlarını Langmuir adsorbsiyon izotermine uygulayarak, adsorbsiyon katsayısını ve kinetik izoterm parametrelerini hesaplamışlardır. Bu değerlerden faydalanarak çalışmalarının kataliz ve ayırma materyali olarak kullanım için uygun olduğunu ve sorpsiyon prosesi için yeterli olduğunu bildirmişlerdir.

Savargaonkar ve ark., (2002), Ru, Rh ve Pt kataliz destekli silika jelin yüzeyi üzerine hidrojenin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğini katı faz ^{1}H NMR kullanarak incelemişlerdir. Desorpsiyon aktivasyon enerjisini hesaplamışlar ve kullandıkları metodu benzer şartlar altında yapılan adsorpsiyon ölçümlerine alternatif olarak vermişlerdir.

Shoresh ve ark., (2001), modifiye ettikleri silika jelin adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. (3-merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS) ile silika jelin reaksiyonundan merkapto türevli silikayı (SiSH) elde etmişlerdir. Bunun yanında organik olarak sol-jel metoduna göre modifiye edilmiş silika jel (Si-OH) ile mukayese etmişlerdir. SiSH ve Si-OH arasındaki adsorpsiyon kapasitelerinin farklarını açıklamışlardır.

Goswami ve Singh, (2002), silika jeli fonksiyonlandırarak adsorban olarak kullandıkları çalışmaları için, ilk olarak 3-aminopropiltrietoksisilan ile silika jelin reaksiyonundan aminopropilsilikajeli elde etmişler, daha sonra elde ettikleri aminopropilsilikajeli reasetofenon ile reaksiyona sokup modifiye silika jeli elde etmişlerdir. Oluşan tekli tabaka yapıyı ^{13}C NMR spektroskopisi, diffuse reflectance infrared fourier transform spektroskopisi (DRIFT), BET yüzey alanı analizi ve termogravimetrik analiz (TGA) metotlarını kullanarak karakterize etmişlerdir. Son olarak oluşturdukları tekli tabakanın Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb metallerinin adsorpsiyonu için, hem kesikli hem de sürekli (kolon) metotlara göre pH kontrolü altında çalışmışlardır. Çalıştıkları yedi metal iyonunun da yaklaşık %97,5 - %99,7 oranında geri kazanıldığını göstermişlerdir. Aşağıda sentezledikleri tekli tabaka yapı görülmektedir;



Matthews ve ark., (2003), silika ve altın katı destek maddeleri üzerine aminodikarboksilik asit bağlayarak pH>5 te anyonik, pH<3 te katyonik özellik taşıyan değişken yüzeyler oluşturmuşlardır. Altın yüzeylerini amfoter özellikli disülfitlerle ($(CH_2)_2$ ve $(CH_2)_{10}CONH(CH_2)_6$) fonksiyonellendirilmişler ve fonksiyonlu altın yüzeyinin fonksiyonlu silika yüzeyinden daha hızlı adsorpsiyon özelliği gösterdiğini belirtmişledir. Elde ettikleri yeni modifiye yüzeyin elektrostatik kontrol için çok yönlü bir araç olduğunu belirtmişlerdir.

Quinones ve Guiochon, (1996), heterojen yüzeyler üzerine bazı bileşiklerin adsorpsiyonunu açıklamak için yeni Jovanovic-Freundlich izoterm modelini türetmişlerdir. Bu modeli silika jel üzerine değişik sıcaklıklarda klorlu hidrokarbonlar bağlayarak yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarına uygulamışlardır. Elde ettikleri değerleri teorik değerlerle mukayese etmişlerdir.

Andresa ve ark., (2005), çalışmalarında oksitlenmiş silikon wafer, SiO_2/Si, üzerine iki farklı silan bileşiğinin ince filminin oluşturulmasını göstermişlerdir. SiO_2/Si yapısını cam, kuartz, aeresol ve silika jel gibi diğer farklı yüzeylere model sistem olarak düşünmüşlerdir. SiO_2/Si katı yüzeyini modifiye etmek için 3-imidazolpropiltrimetoksisilan (3-IPTS) ve 4-(N-propiltrietoksisilan-imino)piridin (4-PTSIP) bileşiklerini kullanmışlardır. Elde ettikleri tekli tabakaları X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), matriks assisted laser desorpsiyon/iyonlaşma kütle spektroskopisi (MALDI-TOF MS) metotlarını kullanarak karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında bu güne kadar ilk olarak MALDI-TOF MS'i silan tabakalarını tayin etmek için kullanmışlar ve oldukça kesin sonuçlar elde etmişlerdir. Bunların yanında atomik kuvvet mikroskobunu (AFM) da silan tabakalarını belirlemek için kullanmışlardır. 3-IPTS ve 4-PTSIP bileşikleri ile modifiye edilmiş SiO_2/Si yüzeyleri, bazı heterosiklik bileşikler veya metallerin tanınması amacıyla ince tabaka kromatografisi kullanarak belirlemeyi araştırmışlardır.

Meyer ve ark., (2001), metal tuzların adsorpsiyonu için hazırladıkları poli(1,3-divinilimidazolid-2-bir)/silika, [poli $BVU_{(kat.)}$/silika)] olarak adlandırdıkları katı adsorban yüzeyleri, farklı oranlarda polimer ihtivası içerecek şekilde sentezlemişlerdir. Modifiye silika jeli 1,3-divinilimidazolid-2-bir bileşiğini katyonik yüzey polimerizasyonu ile bağlayarak sentezlemişlerdir. Metal tuzları olarak, katalitik proseslerdeki önemleri sebebi ile susuz $CoCI_2$, CoI_2, $CuCI_2$ ve $FeCI_3$ tuzlarını tercih etmişlerdir. Kullandıkları metal tuzlarının poli $BV_{(kat.)}$/silika yüzeyi üzerine adsorpsiyonunu UV-visible spertrometresi ile tayin etmişler ve Langmuir adsorpsiyon izotermine sonuçlarını uygulamışlardır. Sonuçta, ne yalnız silika ne de poli-BVU reçinesi Cu^{+2} ve Co^{+2} metal iyonlarını adsorplamak için uygun

bulunmazken poli BVU/silika monolayer yapısı metal tuzların adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur.

Csoban ve ark., (1998), moleküler şekilsiz silika jel üzerine krom(III) ün adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarını iki şekilde ile incelemişlerdir. Çalışmalarında krom(III) ün geniş bir aralıkta adsorpsiyonun olup olmayacağını araştırmışlardır. Tekli tabaka yüzeyi üzerine, adsorplanan türlerin konsantrasyonu, pH, tuz konsantrasyonu, çözeltide bulunan diğer iyonların davranışları gibi pek çok etki eden özelliği incelemişlerdir. Sonuçta, adsorpsiyon modellerinin geçerli olduğu ve bu yüzden dengedeki reaksiyon şartlarında uygulanabileceğini belirtmişlerdir.

Fairbank ve ark., (1999), geniş yüzey alanına sahip gözenekli silika jel kullanarak triklorosilanın yatay polimerizasyonu reaksiyonu ile tekli tabaka sentezlemişlerdir. %30, %40, %50 ve %60 oranlarında nem ihtiva eden silika jel için ortalama nem oranını ^{29}Si NMR ve optik mikroskobu kullanarak tayin etmişlerdir. %50 nem içeren silika jelin triklorosilan ile polimrizasyon reaksiyonundan polimerik tekli tabakaları hazırlamışlardır.

Yantasee ve ark., (2004), kadmiyum (Cd^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve kurşun (Pb^{+2}) iyonlarını voltametrik yöntemi kullanarak ayırmak için, mezo gözenekli silika (Ac-phos-SAMMS) üzerine asetamid fosfonik asit ile kendiliğinden toplanan tekli tabaka sentezlemişlerdir. 10-200 ppb metal iyon konsantrasyonu aralığında, pH 2-6 arasında tutularak adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Sonuçta optimum deney parametrelerini ve elektrot uygulamalarını araştırmış ve sonuçları açıklamışlardır.

2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada adsorban yüzey ve destek maddesi olarak silika jel kullanılmıştır. Kısmen inert özellik taşıyan silika jel yüzeyinin herhangi bir organik molekül ile direk olarak reaksiyona girmesi çok kolay değildir. Bu sebeple silika jel yüzeyini aktif hale getirerek yüzey silanol grupları (Si-OH) oluşturmak amaçlanmıştır. Daha sonra bu silanol grupları ile silanlama reaktifi bileşik (3-kloropropil trimetoksisilan) muamele edilerek –CI fonksiyonel uç gruplu, organik molekülleri bağlamaya müsait yüzeyler elde edilmiştir. Son olarak bu fonksiyonel uç gruplardan üç farklı bileşik immobilize edilmiş ve üç farklı tekli tabaka sentezlenmiştir. Elde edilen tekli tabakalar infrared spektroskopisi (IR), elementel analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda organik molekül yapılarının silika jel yüzeyine immobilize olduğu ve tekli tabaka yapı oluşturduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen tekli tabaka yapıların adsorpsiyon özellikleri çalışılmıştır. Gerçekleştirilen kesikli kap adsorpsiyon çalışmasında Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu, pH, sıcaklık, temas süresi, konsantrasyon ve adsorban madde miktarı gibi parametreler değiştirilerek çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş ve termodinamik fonksiyonların değerleri ile adsorpsiyon yorumlanmaya gidilmiştir. Son olarak üç adsorban maddeden birisi (SiCI-I) seçilerek HPLC metoduna göre sürekli sistem adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada da konsantrasyon, sıcaklık ve pH parametrelerinin değiştirilmesinin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar kesikli kap adsorpsiyon çalışması ile mukayese edilmiş ve yaklaşık olarak aynı sonuçlar bulunmuştur. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasının sonuçları ile breakthrough eğrileri çizilmiş ve bu eğrilerin alanları Origin 6 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan alan değerleri ile de adsorpsiyon yorumlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. Çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda kullanım yerlerine göre verilmiştir:

Tekli tabaka hazırlama çalışmaları için;

Adsorban yüzey, Silika jel 60 (0,063-0,200 mm), *Merck*

Silanlama reaktifi, 3-(kloropropil)trimetoksisilan (%98), CPTS, *Merck*

Katalizör, trietilamin, *Merck*

Çözücü, kuru toluen, *Merck*

Yıkama çözeltisi, etanol, %99, *Merck*; diklormetan, %99, *Merck*; asetonitril, %99, *Merck*

Silika jel yüzeyini modifiye etmek için;

4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohirazon (I)

İzonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II)

Benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III)

bileşikleri, Muğla Üniversitesi Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Y.Doç. Dr. Ramazan Güp tarafından sentezlenmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonu ve immobilize yapının karakterizasyonu için sonuçlar sunulurken ifadelerin sadeleştirilmesi için bileşikler numaralar (I-II-III) ile ifade edilecektir.

Adsorpsiyon çalışmaları için;

$Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Merck)

Ultra saf (18 mΩ) su,

Metanol, kromatografi için, *Merck*

EDTA, *Meck*

Maddeleri kullanılmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız silika jelin özellikleri Tablo 3.1. de verilmiştir.

Silika jel yüzeyi adsorban yüzey olarak kullanılmadan önce aktif hale getirilmiştir.

Tablo 3.1: Silika jelin özellikleri.

Yüzey Alanı (m^2/g)	480–540
Çapı (mm)	0,063–0,2
Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,74–0,84
Parçacık Boyutu (μm)	70–180

3.1.2. Silika jel Yüzeyin aktifleştirilmesi

Ticari olarak temin ettiğimiz silika jel yüzeyi sıcaklığı ayarlı etüvde azot atmosferinde 12 saat 423,15 K de bekletilerek aktif hale getirilmiştir. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılmalı veya her deneme yapılmadan önce taze olarak aktive edilmiş silika jel kullanılması gerektiği için her deneyden önce silika jel aktifleştirilerek kullanılmıştır.

Prado ve Airoldi (2001), çalışmalarında diuron bileşiğinin immobilizasyonu ile modifiye edilerek silika jelin fonksiyonlandırılması işleminde ilk önce silika jel yüzeyini 10 saat azot atmosferinde 423 K de tutularak aktive etmişlerdir. Benzer olarak Prado ve ark. (2004), herbisid molekülü ile silika jel yüzeyini modifiye etmeden önce, Simoni ve ark. (2000), metal tutma özelliği olan modifiye silika jeli hazırlamadan önce ve Cestari ve ark. (2004), Hg(II) iyonu tutma özelliği olan fonksiyonlu silika jel hazırlamadan önce silika jel yüzeyini 8–10 saat azot atmosferinde 423 K de tutarak aktive etmişlerdir.

3.3. Kullanılan Alet Ve Cihazlar

Elementel analiz cihazı *(LECO CHNS 932)*	Infrared spektroskopisi *(Perkin Emler 1605 FTIR)*
AAS *(UNICAM)*	pH-metre *(Orion İonmeter)*
Taramalı Elektron Mikroskobu *(JSM-5600)*	Isıtıcılı manyetik karıştırıcı *(Arex)*
Sıcaklık ayarlı etüv *(nüve)*	Analitik terazi *(Precisa, XB220 A)*
Karıştırıcı	HPLC *(Agilent 1100)*
Kolon *(Alltech)*	İnce gözenekli elek *(Endecotts)*
Termogravimetrik Analiz *(Perkin Emler)*	Ultra saf su cihazı *(Millipore)*
Işık mikroskobu *(Olympus Dp 70)*	

3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.4.1. Silanlama çözeltileri

2 mL, 5.33 M 3-kloropropiltrimetoksisilan ile 100 mL kuru toluen karıştırılarak silanlama çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti, silika jel yüzeyi ile muamele edildiğinde –CI fonksiyonel uç gruplu silika yüzeyler elde edilmiştir.

3.4.2. Kesikli kap adsorpsiyon çalışması için çözeltilerin hazırlanması

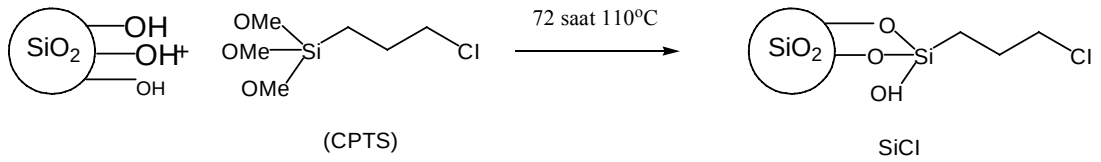
Cu(II) metal tayini için, 100 mg L^{-1} hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltme işlemi yapılarak hazırlanan değişik konsantrasyondaki çözeltiler kullanıldı. Metal stok standart çözeltisi bakır nitrat tuzundan ve 0,1 mol L^{-1} KNO_3 içinde

hazırlanmıştır. $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ stok çözeltisinden 2, 4, 6, 8, 12, 20, 40 mg L^{-1} bakır çözeltileri saf su ile gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlanmıştır.

3.5. Yüzeyin Silanlanması

3.5.1. 3-Kloropropiltrimetoksi silan ile silanlama

Silika jel yüzeyi 10 saat 423 K de azot atmosferinde bekletilerek aktive edilmiştir (Prado ve ark., 2001; Sales ve ark., 2004; Arakaki ve ark., 2002; Meyer ve ark., 2001; Cestari ve ark., 2001). Bu işlemden sonra silika jel hemen kullanılmalıdır. 20 g aktive edilmiş silika jel 100 ml kuru toluende 1 saat azot atmosferinde karıştırılarak bekletilmiştir. Karışıma 10.66 mmol (3-kloropropil) trimetoksisilan (CPTS) bileşiği eklendikten sonra ve 72 saat inert atmosferde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon süzüldükten sonra sırası ile saf su, toluen ve etanol ile yıkanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında vakum altında 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.1. de verilmiştir;

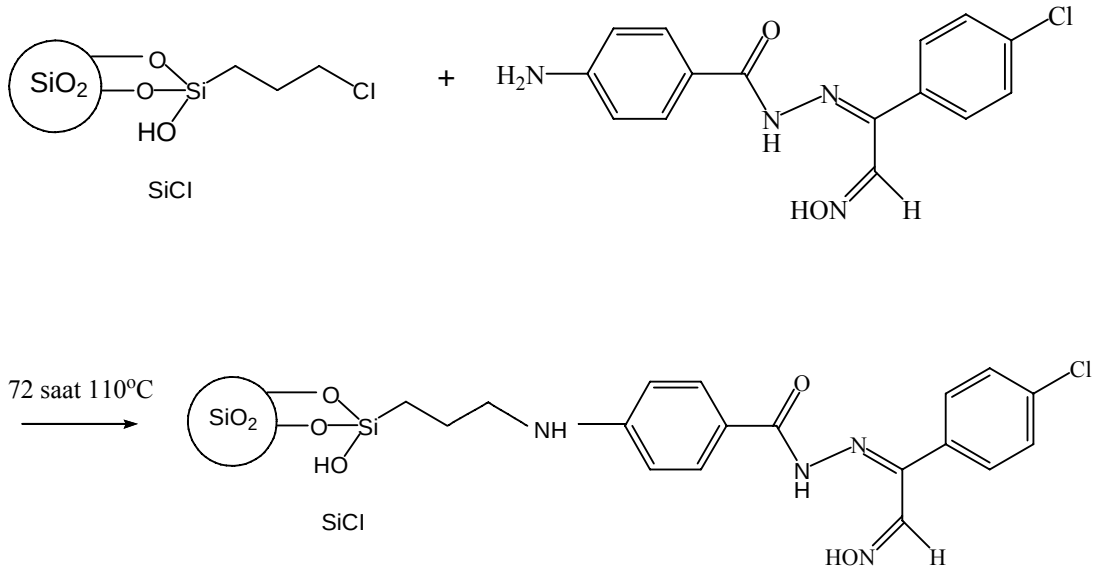


Şekil 3.1. Silika jel yüzeyine CPTS bileşiğinin immobilizasyonu.

3.6. Silikajel Yüzeyine Tekli Tabakaların Hazırlanması

3.6.1. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (I) bileşiğinin immobilizasyonu

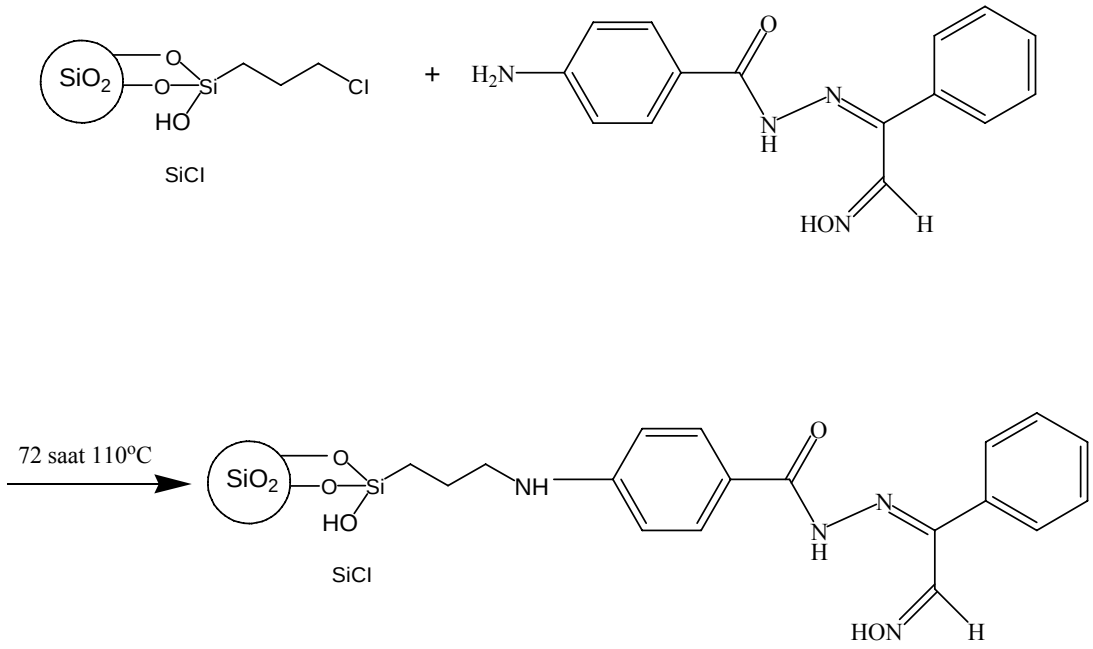
5,0 g Si-CI numunesi, 50 ml kuru toluende 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra 5,0 g 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği ortama ilave edilerek 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. Karışıma katalizör olarak trietilamin ilave edilerek 72 saat süresince geri soğutucu altında, azot atmosferinde karıştırılmıştır. Sonuçta oluşan modifiye silika jel, SiCI-I, bileşiği toluen ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. İmmobilizasyon şeması Şekil 3.2. de görülmektedir;



Şekil 3.2. -CI fonksiyonel uçlu silika jele 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzolhidrazon (I) bileşiğinin immobilizasyon şeması.

3.6.2. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II) bileşiğinin immobilizasyonu

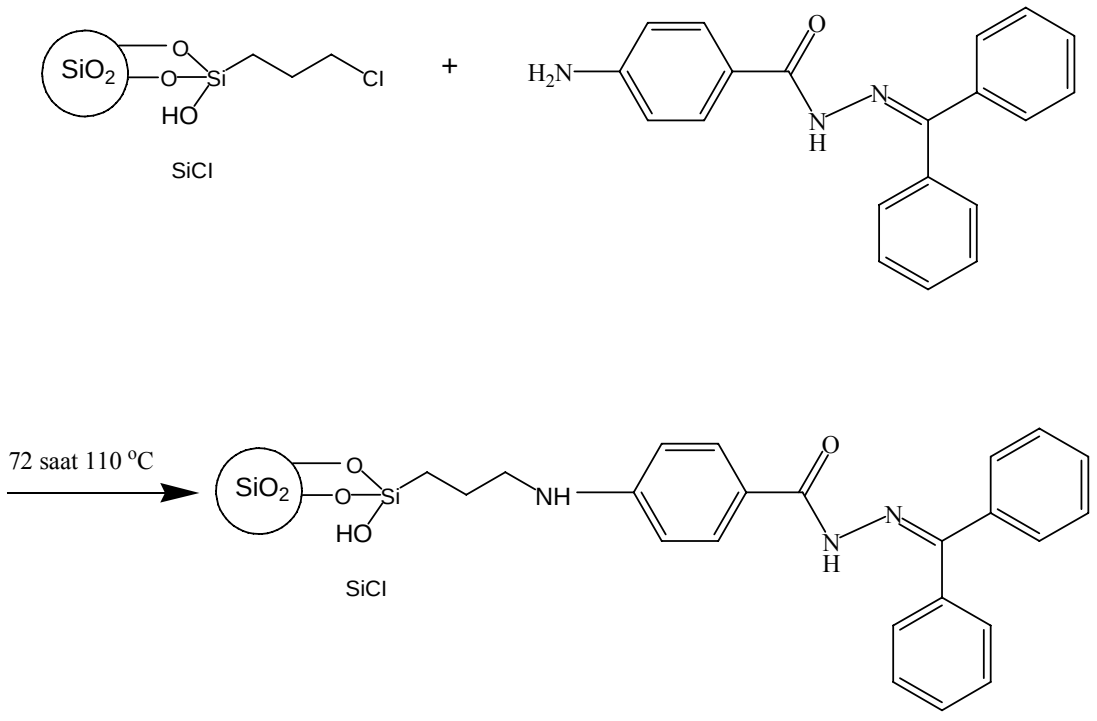
Benzer şekilde 5,0 g Si-CI numunesi, 50 ml kuru toluende 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ortama 5,0 g izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II) bileşiği ilave edilerek 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. 1 mL trietilamin ilave edilerek 72 saat süresince geri soğutucu altında, azot atmosferinde karıştırılmıştır. Elde edilen modifiye silika jel, SiCI-II, bileşiği toluen ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. Aşağıda immobilizasyon şeması görülmektedir;



Şekil 3.3. -CI fonksiyonel uçlu silika jele izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II) bileşiğinin immobilizasyon şeması.

3.6.3. -CI Uç ihtiva eden silika jel yüzeye benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşiğinin İmmobilizasyonu

50 ml kuru toluene 5,0 g Si-CI numunesi ilave edilmiş ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5,0 g benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşiği ortama ilave edilerek 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırmaya devam edilmiştir. Ortama trietilamin ilave edilerek 72 saat süresince geri soğutucu altında, azot atmosferinde karıştırılmıştır. Oluşan immobilize silika jel, SiCI-III, bileşiği toluen ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurutulmuştur. Aşağıda immobilizasyon şeması görülmektedir;



Şekil 3.4. -CI fonksiyonel uçlu silika jele benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşiğinin immobilizasyon şeması.

3.7. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakanın Karakterizasyonu

3.7.1. Infrared spektroskopisi ile yüzey karakterizasyon

Silika jel yüzeyi immobilizasyon işlemlerinden önce aktif hale getirilmiştir ve daha sonra -CI fonksiyonel uçlu silika jeller elde etmek için (3-kloropropil) trimetoksisilan bileşiği ile aktif silika jel muamele edilmiştir. Son olarak da bu yüzeyler ile 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzolhidrazon **(I)**, izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon **(II)**, benzofenon 4-aminobenzohidrazon **(III)**, bileşikleri immobilize edilmiş ve fonksiyonellendirilmiş silika jel elde edilmiştir. Bu modifiye yapıları aydınlatmak için karakterizasyon metotlarından IR spektroskopisi kullanılmıştır. IR spektroskopisi, KBr diskleri halinde FTIR spektrometresinden alınmıştır.

Buna göre, ticari olarak temin ettiğimiz ve hiçbir işlem görmemiş silika jel de 3400 cm^{-1} de yayvan bir pik görülmüştür. Silika jel aktive edildikten sonra ise bu pik daha keskin hale gelmiştir. Bunun sebebi bu dalga boyunda görülen pikin sudan ileri gelmesidir. Aktivasyon işleminde silika jel ısı ile muamele edildiği için silika jele fiziksel olarak bağlanmış olan su uzaklaşmıştır ve yüzeyde sadece kararlı –OH ler kalmıştır. Bu sebeple pik daha keskin bir görünüm kazanmıştır. Şekil 4.2 de aktive silika jelin IR spektrumları görülmektedir.

–CI uç gruplu silika jel yüzeyleri oluşturulduktan sonra bu fonksiyonel uç gruplardan 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (I), izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II), benzofenon 4 aminobenzohidrazon (III) bileşikleri immobilize edilmiştir. Elde edilen modifiye yapılara ait IR grafiklerinde; kaybolan –OH lerın yerinde 800 cm^{-1} de CI piki görülmesi ve 1090-1100 cm^{-1} de Si-O-Si bağları, 1643 cm^{-1} de C=O bağları, 3320-3344 cm^{-1} de N-H bağları, 1500 cm^{-1} de benzen halkalarının görünmesi ile immobilizasyon işleminin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.3-4-5 de immobilize silika jele ait IR spektrumları görülmektedir;

3.7.2. Elementel analiz ile karakterizasyon

(3-kloropropil)-trimetoksisilan bileşiği ile muamele edilmiş silika jel yüzeylerine 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzolhidrazon (I), izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II), benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III), bileşikleri immobilize edilmiştir. Silika jel, -CI fonksiyonel uç gruplu silika jel ve son olarak modifiye silika jel yapılarının elementel analiz ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda Tablo 3.2 de sunulmuştur;

Tablo 3.2: Elementel analiz sonuçları

	%C	***%H***	***%N***	***mmol/g***
SiO_2	0	0	–	–
Si-Cl	8,73	1,84	–	2,42
SiCI-I	31,07	2,63	8,55	1,36
SiCI-II	31,70	2,81	8,19	1,43
SiCI-III	39,88	3,14	6,41	1,45

3.7.3. Termogravimetrik Analiz ile Karakterzasyon

Termal analiz yöntemleri ile numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişiklikler sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Isıtma hızı ve numuneyi belli bir sıcaklıkta tutma süresi ise değişken parametrelerdir. Tarama sıcaklığı genellikle 20-1200 °C arasında gerçekleşmektedir. Termal tepkiler hücredeki atmosferlere göre farklılık gösterir.

Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir. TGA da madde genellikle platin bir kap içinde muhafaza edilir ve quartz bir çubukla fırına

gönderilir. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir.

Termogravimetrik analiz ile maddenin değişik sıcaklıklarda ağırlık azalmasından yararlanarak molekül formülü hakkında fikir edinilmektedir. TGA termogramında ağırlık kaybı olan pikler meydana gelen fiziksel işlemleri göstermektedir. Bu yöntemle silika jel ve modifiye silika jelin TGA ölçümlerine ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. TGA ölçümü TÜBİTAK MAM da 22-910^{o}C sıcaklık aralığında yaptırılmıştır. Herhangi bir modifikasyon işlemi görmemiş silika jelin TGA sonuçları makalelerden alınmıştır (Sales ve ark., 2003; Sales ve Airoldi, 2004). Bu sonuçlar ile sentezlemiş olduğumuz modifiye silika jelin TGA sonuçları karşılaştırılmıştır. TGA analizinde gerçekleşen % ağırlık azalmaları hesaplanmış ve hangi molekül grubunun hangi sıcaklıkta yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir. Termogravimetrik analizlerinden elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, eğrilerin farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bu farklılıklar, ısı etkisiyle gerçekleşen ağırlık kayıplarının numunelerin fonksiyonel gruplarına ait içeriklerine bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır. Modifiye olmamış silika jel için TG analizinde sadece adsorbe olan suyun ve siloksan gruplarının olmasından ileri gelen kütle kaybı olmak üzere iki kısımdan oluşan bir termogram oluşurken modifiye silika jele ait TGA eğrileri değişik sıcaklıklarda farklı eğimlere sahip bölgelerde ağırlık azalmaları içermektedir. TGA analizi ile ilgili yorumlar ve modifiye silika jele ait TGA eğrileri Şekil 4.6-7-8 de verilmektedir.

3.7.4. Taramalı elektron mikroskobu ile karakterizasyon

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) ile yüzey görüntüsü alınmaktadır. SEM de görüntü, numune üzerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların odaklanması ile elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması ile sağlanmaktadır. Bu sayede elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler oluşmaktadır ve bunun sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına

aktarılmasıyla görüntü elde edilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji).

Çalışmamızda bu mikroskop kullanılarak yüzeydeki meydana gelen değişimler tespit edilmiş ve modifikasyon gerçekleşip gerçekleşmediğine ait yorumlar Bölüm 4 te yapılmıştır. Ayrıca SEM görüntüleri de bu kısımda verilmiştir.

3.7.5. Işık mikroskobu ile yüzey modifikasyonunun görüntülenmesi

Olympus Dp70 marka ışık mikroskobu kullanılarak modifikasyona uğramamış ve modifiye olmuş silika jellerin yüzey görüntüleri alınmıştır. Herhangi bir işlem görmemiş olan silika jel (SiO_2) ile immobilize olmuş silika jel (SiCI-I, II, III) yapılarının ışık mikroskobunda 20xX büyütme uygulanmış görüntüleri karşılaştırılmış ve sonuçlar oldukça farklı bulunmuştur. Modifiye olmamış silika jelin tanecik büyüklüğü modifiye olduktan sonra oldukça küçülmüş ve rengi matlaşmıştır. Bu görüntüler Bölüm 4 te Şekil 4.12-15 te verilmiştir.

3.8. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Adsorpsiyon Çalışması

3.8.1. Kesikli yöntem adsorpsiyon çalışması

3.8.2. Bakır sorpsiyonuna sorbent miktarının etkisi

1.10^{-4} M bakır çözeltisinden 10 ml alınıp 0.0250, 0.0500, 0.0750, 0.1000 gram olacak şekilde tartılan adsorbanlar üzerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. 24 saat çözeltiler karıştırıldıktan sonra süspansiyon süzülmüştür ve belirli bir hacme tamamlandıktan sonra AAS cihazında C(II) iyonu içerikleri ölçülmüştür. Adsorban miktarının artışıyla metal sorpsiyonunun değişimi Şekil 4.16-17-18 de verilmiştir.

Tablo 3.3. Adsorban madde miktarı etkisi için kullanılan parametreler.

Metal	Bakır
Konsantrasyon (mol L^{-1})	1.10^{-4}
pH	5.0
Adsorban miktarı (g)	0.01, 0.015, 0.025, 0,05, 0,075, 0.1
Adsorpsiyon süresi (saat)	24
Sıcaklık (^{O}C)	20

3.8.3.Metal sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Belirlenmiş olan optimum miktarlarda tartılan adsorbanlara 10 mL, 1.10^{-4} M metal çözeltisi ilave edilmiştir. Belli zaman aralıklarında (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 240, 300, 360 dakika) metal çözeltileri ile adsorban maddeler karıştırılmış ve süspansiyon süzüldükten sonra belirli hacme tamamlanarak oluşturulan çözeltilerin metal içerikleri AAS cihazında ölçülmüştür. Modifiye silika jel yüzeyi ile Cu(II)

çözeltisinin temas süresine karşı çizilen metal sorpsiyonu grafikleri Şekil 4.19-20-21 de verilmiştir.

Tablo 3.4. Sorbent miktarı denemeleri için kullanılan parametreler.

Metal	Bakır
Konsantrasyon (mol L^{-1})	1.10^{-4}
pH	5.0
Adsorban miktarı (g)	0.05 ve 0.025
Adsorpsiyon süresi (dakika)	15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 240, 300, 360
Sıcaklık (^{O}C)	20

3.8.4.Metal sorpsiyonuna pH nın etkisi

Optimum adsorban miktarlarına göre alınan adsorban maddeler pH sı 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 olarak ayarlanmış metal çözeltileri ile muamele edilmiştir. Çözeltinin pH sı 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 1.10^{-4} M ve pH sı ayarlanmış metal çözeltisinden 10 mL alınarak karıştırıcı ile oda sıcaklığında daha önce belirlenmiş olan optimum reaksiyon süresinde (120 dakika) 2 saat karıştırılmıştır. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra süspansiyon süzülerek süzüntü kısmı belirli bir hacme tamamlanmış ve AAS cihazında metal içeriği ölçülmüştür. % Sorpsiyona karşı pH değişimini veren grafik Şekil 4. 22-23-24 de verilmiştir.

Tablo 3.5. pH etkisi denemeleri için kullanılan parametreler.

Metal	Bakır
Konsantrasyon (mol L^{-1})	1.10^{-4}
pH	2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0
Adsorban miktarı (g)	0.05 ve 0.025
Adsorpsiyon süresi (dakika)	120
Sıcaklık (^{O}C)	20

3.8.6. Metal sorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Belirli miktarlarda tartılan modifiye silikadan oluşan adsorban madde değişik konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltileri ile 120 dakika muamele edilmiştir. Bu süre sonunda çözeltiler süzülmüş ve belirli hacme tamamlanarak AAS cihazında Cu(II) içerikleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon izotermlerini kullanarak yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyonun özeklikleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir. Her iki adsorban yüzey için de konsantrasyon değişimi ile adsorpsiyon değişimi Şekil 4.25-26-27 de görülmektedir.

Tablo 3.6. Konsantrasyon etkisi denemeleri için kullanılan parametreler.

Metal	Bakır
Konsantrasyon (mg L^{-1})	2, 4, 6, 8, 12, 20, 40
pH	5.0
Adsorban miktarı (g)	0.05 ve 0.025
Adsorpsiyon süresi (dakika)	120
Sıcaklık (^{O}C)	20

3.8.5. Metal sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Modifiye silika jel değişik sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35 ^{o}C) 1.10^{-4} M metal çözeltisi ile 120 dakika muamele edilmiştir. Daha sonra süzülerek belli hacme tamamlan çözeltilerin AAS cihazında metal konsantrasyonu ölçülmüştür. Sıcaklıkla metal sorpsiynunun değişimi Şekil 4.28-29-30 da görülmektedir.

Tablo 3.7. Sıcaklık etkisi denemeleri için kullanılan parametreler.

Metal	Bakır
Konsantrasyon (mol L^{-1})	1.10^{-4}
pH	5.0
Adsorban miktarı (g)	0.05 ve 0.025
Adsorpsiyon süresi (dakika)	120
Sıcaklık (^{O}C)	20, 25, 30, 35

3.9. Sürekli Sistem Adsorpsiyon Çalışması

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışması HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HPLC kolonu olarak Alltech firmasından temin ettiğimiz uzunluğu 30 mm ve iç çapı 9,5 mm olan paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır. 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon bileşiği ile modifiye ettiğimiz silika jelden (SiCI-I) oluşan katı adsorban madde 200 μm lik elekten elendikten sonra kolona kuru doldurma tekniği ile doldurulmuştur. Kolon doldurma işleminden hemen sonra sırası ile metanol, %50 metanol içeren su ve son olarak %10 metanol içeren su kolondan geçirilmiştir. Bu şekilde yapılan kolon şartlandırma işleminden sonra, metal iyonu içeren çözelti 0.25 mL/dk akış hızı ile kolona beslenmiştir. Kolona beslenen çözeltideki metal iyonu olarak kullanılan Cu(II) için, maksimum adsorpsiyon verdiği dalga boyu olan 595 nm de çalışılmıştır. Sıyırma basamağında dedektörden çıkan çözeltiler belirli bir hacme tamamlandıktan sonra AAS cihazında Cu(II) içerikleri okutulmak üzere toplanmıştır. Bu ölçümler karşılaştırma için kullanılmıştır.

Kolona metal çözeltisi besleme işlemi son bulduktan sonra tutunmamış metal iyonlarını ve safsızlıkları uzaklaştırmak amacı ile %10 metanol-su karışımı kolondan geçirilmiştir. Daha sonra adsorban yüzey tarafından kuvvetli bir şekilde tutulmuş olan metal iyonları %10 metanol içeren su ortamında hazırlanmış olan 0.1 M EDTA çözeltisi ile bu yüzeylerden sıyrılmıştır. Sıyırma basamağında dedektörden alınan çözeltiler belirli bir hacme tamamlandıktan sonra AAS cihazında analizleri yapılmak üzere biriktirilmiştir. Son olarak kolondan tekrar %10 metanol içeren su geçirilerek, varsa tutunmamış metal iyonları ve safsızlıklardan kolon temizlenmiştir.

HPLC metodu kullanılarak gerçekleştirilen sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında, kolonda katı faz olarak SiCI-I immobilize silika yapı kullanılmıştır.

Her bir deneme için bulunan sonuçlar 3 defa tekrarlanmış ve ortalama değerler alınarak hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır.

Konsantrasyon çalışması için kolana, 1.10^{-1}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3} M Cu(II) çözeltileri beslenmiştir ve sıyırma basamağında alınan çözeltilerin Cu(II) içerikleri AAS cihazında okutulmuştur.

pH denemeleri için, pH sı 2, 3, 4, 5 olan 1.10^{-2} M Cu(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Farklı pH ya sahip bu çözeltiler kolona gönderilmiş ve sıyırma

basamağındaki çözeltiler toplanarak belirli bir hacme tamamlandıktan sonra AAS cihazında Cu(II) içerikleri ölçülmek üzere biriktirilmiştir.

Sıcaklık denemeleri için 25, 30, 35, 40, 45^{o}C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Her bir sıcaklık için gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden sonra sıyırma basamağında alınan çözeltiler biriktirilmiş ve belli bir hacme su ile tamamlanarak AAS de metal içerikleri ölçülmüştür. Bu şekilde elde edilen sonuçlar cihaz ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

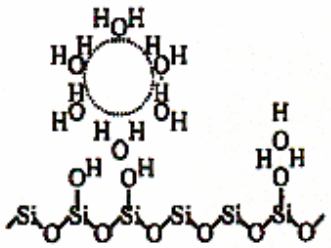
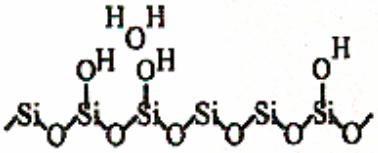
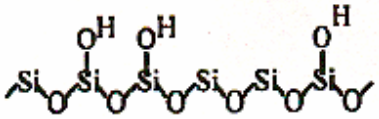
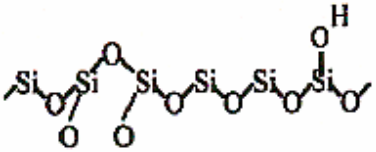
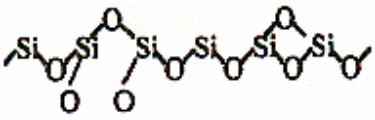
Sürekli sistem ile adsorpsiyon denemeleri için bulunan metal içerikleri sonuçlarına ait değerlerin eğrileri ve Breakthrough eğrileri Bölüm 4 te ‘Sonuçlar ve Tartışma’ kısmında açıklanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Silika Yüzeyinin Karakterizasyonu

4.1.1. Infrared spektroskopisi ile karakterizasyonu

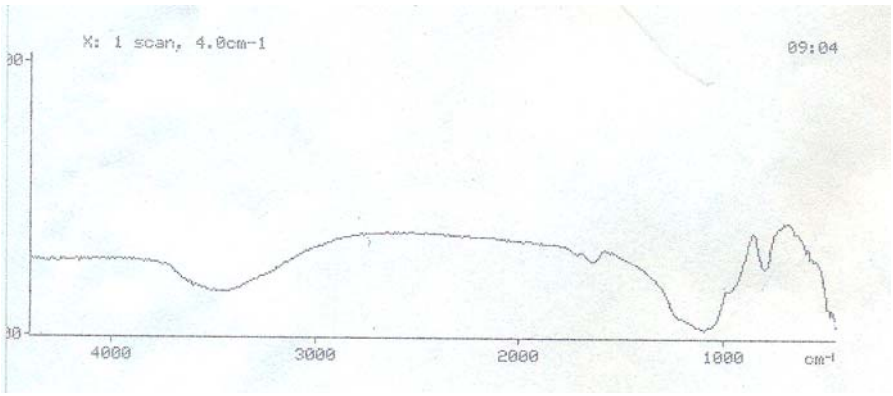
Ticari olarak temin ettiğimiz silika jel yüzeyi kısmen inert özellik gösterdiği için, bu yüzeyler herhangi bir reaksiyona tabi tutulmadan önce aktif hale getirilmelidir. Özellikle silika yüzeyi gibi katı oksit yüzeyler üzerine su adsorbe olmaktadır. Yüzeye –H bağları ile bağlanmış olan bu su molekülleri basit bir şekilde ısıtmak sureti ile yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. Ancak yüzeye kimyasal olarak bağlanmış olan su molekülleri ile fiziksel olarak bağlanan su molekülleri farklı derecelerde ısıtılarak uzaklaştırılabilir. Örneğin fiziksel olarak yüzeye bağlanmış olan su 115^{o}C de tamamen yüzeyden uzaklaşırken bu sıcaklıkta kimyasal olarak bağlanan su molekülleri henüz yüzeyi terk etmemektedir. 150^{o}C civarında ise –H bağı ile yüzeye bağlanmış olan su molekülleri yüzeyi terk etmektedir (Ho, M., 1993). Sonuç olarak 170^{o}C civarında, vakum altında silika yüzeyine bağlanmış olan bütün su molekülleri yüzeyden ayrılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise silika yüzeyi tahrip olmaktadır. Çalışmalarımızda silika jel yüzeyindeki suyu uzaklaştırmak ve yüzeyi aktif hale getirmek için silika jel 150^{o}C sıcaklıkta 12 saat vakum altında bekletilmiştir. Bu sayede tahrip olmamış ve immobilizasyona hazır aktif silika yüzeyleri elde edilmiştir (Prado ve Airoldi, 2001; Sales ve ark., 2004). Aşağıda silika yüzeyine adsorbe olan suyun değişik sıcaklıklarda davranışları görülmektedir (Şekil 4.1);

durum	yüzey yapısı	yorum
tamamen sulu ortamda		H bağları ve fiziksel kuvvetler ile silika yüzeyine su adsorbe olmuştur
373,15 K ısıtıldığında		fiziksel kuvvetler ile yüzeye tutunmuş olan su molekülleri yüzeyden uzaklaşmıştır
423,15 K ısıtıldığında		H bağları ile yüzeye tutunmuş olan su molekülleri yüzeyden uzaklaşmıştır
873,15 K ısıtıldığında		bazı silanol gruplarında yoğunlaşma olmuştur
1273,15-1573,15 K ısıtıldığında		silanol grupları kaybolmuş ve silika yapısı zarar görmüştür

Şekil 4.1. Su molekülleri ile silikanın değişik sıcaklıklarda durumu (Ho, M., 1993).

Silika yüzeyinde su molekülleri ya su-silanol grupları arasında –H bağı oluşması ile kimyasal olarak ya da suyun silanol yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ile tutunması şeklinde bağlanabilir. NMR, IR ve bazı katı yüzey taramalı cihazlar (taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, taramalı tunelling mikroskobu v.b.) ile silika jel yüzeyine bağlanmış olan suyun yapısı aydınlatılabilmektedir (Ho, M., 1993).

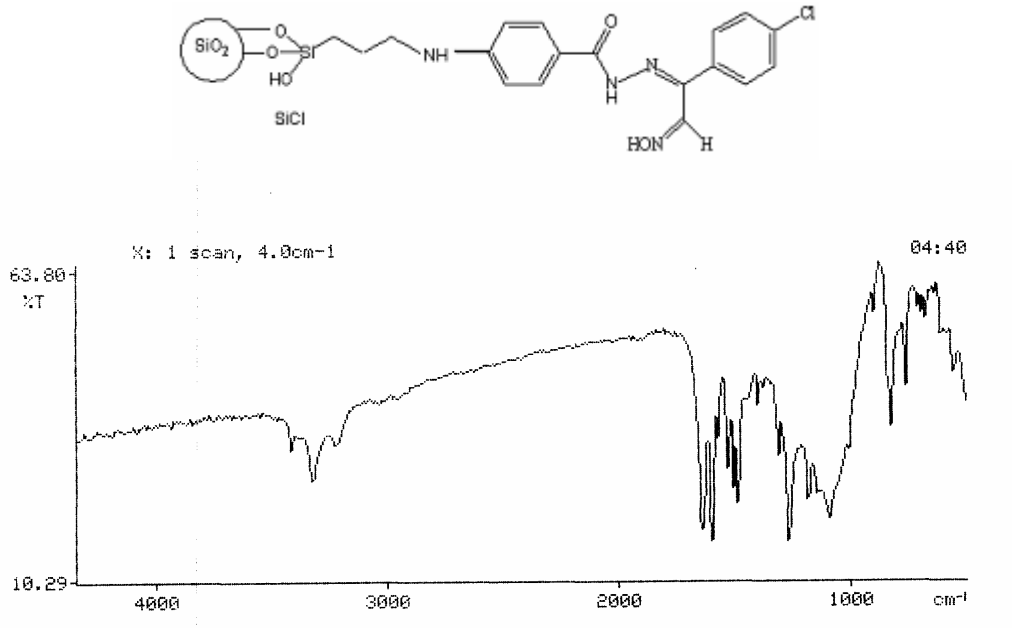
Silika jel yüzeyi 12 saat süre ile vakum altında 423 K (150^{o}C) de bekletilerek aktif hale getirilmiştir. Bu şekilde silika yüzeyleri immobilizasyona hazırlanmıştır. Aşağıda aktive edilmiş silika yüzeyine ait IR spektrumu görülmektedir;



Şekil 4.2. Aktif hale getirilmiş silika jelin IR spektrumu.

Aktif hale getirilmiş silika jele ait IR spektrumunda 1100 cm^{-1} de siloksan bağlarına ait pik ve 3400 cm^{-1} de silanol gruplarına ait yani silika yüzeyine bağlı bulunan –OH gruplarına ait pik görülmektedir. 3400 cm^{-1} de bulunan pik yüzey üzerinde adsorplanan su moleküllerine aittir. Aktifleştirme işlemi uygulanmamış olan silika jele ait IR spektrumunda daha yayvan bir görünüme sahiptir. Aktif silika da ise yüzey silanol grupları kararlı –OH lerden yani yüzeye kimyasal olarak bağlı –OH lerden oluştuğu için pik daha dik bir görünüm sergilenmektedir.

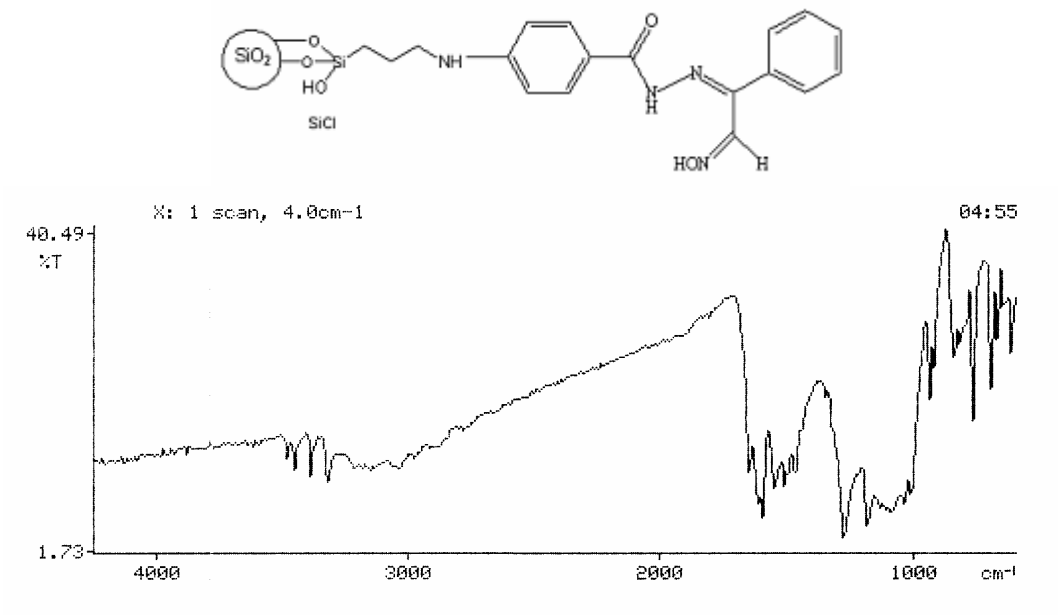
İmmobilizasyon çalışmaları için, aktif hale getirilmiş silika yüzeyleri üç farklı oksim bileşiği ile modifiye edilmiştir. Bu bileşikler I-II-III numaraları ile isimlendirilmiştir. Bu bileşiklerden ilki olan 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohirazon (I) bileşiği immobilize edilmiş silikaya ait IR spektrumu aşağıda görülmektedir;



Şekil 4.3. -SiCI-I, modifiye bileşiğin IR spektrumu.

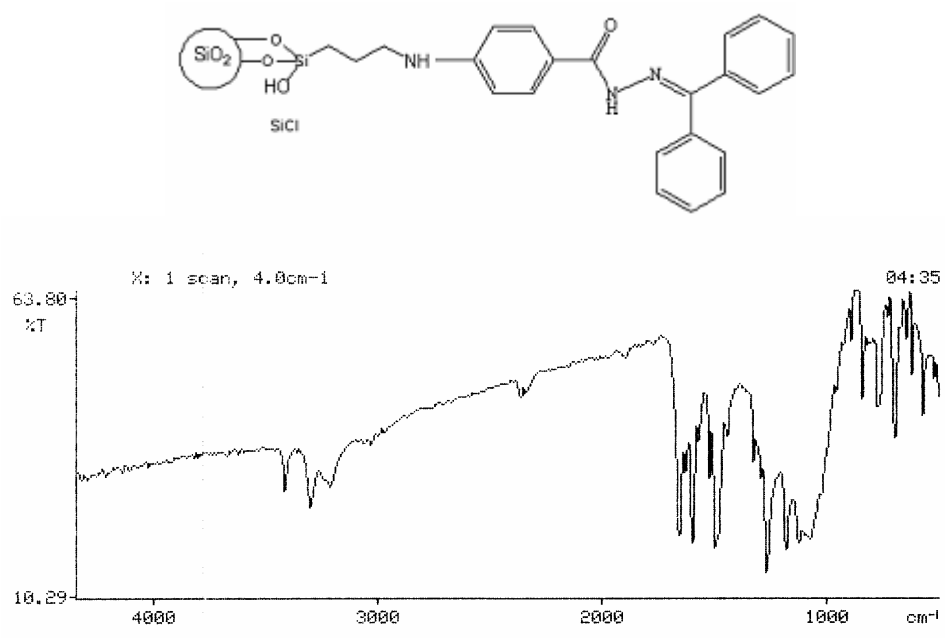
İmmobilizasyon işlemi uygulanmamış silikaya ait IR spektrumu (Şekil 4.2.) ile (I) numaralı bileşik kullanılarak modifiye edilmiş silikaya ait IR spektrumları (Şekil 4.3) arasındaki farklar belirgin olarak görülmektedir. Modifiye edilmiş silikaya ait IR spektrumlarında 1100 cm^{-1} de görülen Si-O-Si bağlarına ait pikin yanında, 1651 cm^{-1} de C=O, 3344 cm^{-1} de N-H, 1500 cm^{-1} de benzen ve 800 cm^{-1} de CI moleküllerine ait pikler oluşmuştur. Bu farklı piklerin oluşması bize immobilizasyon işleminin gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

İzonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II) bileşiği ile Si-CI yapısı modifiye edilmiştir. Elde edilen immobilize bileşiğin IR spektrumu aşağıda görülmektedir;



Şekil 4.4. -SiCI-II, modifiye bileşiğin IR spektrumu.

Benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşiği kullanılarak Si-CI yapısı modifiye edilmiştir. Oluşan yapının IR spektrumu aşağıda görülmektedir;



Şekil 4.5. -SiCI-III, modifiye bileşiğin IR spektrumu.

II ve III numaralı bileşikler kullanılarak gerçekleştirilen immobilizasyon işlemi sonucunda elde edilen modifiye silikalara ait IR piklerinde de yine benzer değişimler gerçekleşmiştir. İmmobilize olmuş silika jellerin IR spektrumlarında C=O bağlarına ait 1651 cm^{-1} de, N-H bağlarına ait 3344 cm^{-1} de, benzen halkalarına ait 1500 cm^{-1} de piklerin görülmesi ile immobilizasyon işleminin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu immobilizasyon işlemi sonucunda elde edilen verilerin literatürler ile uyum halinde olduğu tespit edilmiştir (Arakaki ve ark., 2002; Balköse ve ark., 1999; Mahmoud ve ark., 2004; Benito, 2003; Prado ve Airoldi, 2000).

4.1.2. Elementel analiz ile karakterizasyon

Bölüm 3 te Tablo 3.2 de her bir reaksiyon basamağında elde edilen yapılara ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardanda görüldüğü gibi, herhangi bir işlem görmemiş silika jelin %C, %H ve %N oranları 0 olarak bulunmuştur. Ancak, silanlama reaktifi olarak kullanılan 3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) ile muamele edilmiş silika jelin elementel analiz sonuçlarında sırası ile %C oranı 8.73 e, %H oranı 1.84 e yükselirken %N oranı molekülün bünyesinde azot olmamasından dolayı değişmemiştir. Bu sonuçlardan SiO_2 maddesinin yüzeyine –CI uçlu fonksiyonel grupların bağlandığı anlaşılmaktadır. Bu gruplara I, II, III bileşikleri immobilize edildikten sonra yapılan elementel analiz ölçümlerinde ise %C, %H, %N oranları önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu artış C oranlar için, yine Tablo 3.2. den de görülebileceği gibi, SiCI-I bileşiği için %31,07, SiCI-II için %31,7 ve son olarak SiCI-III için %39,88 olarak bulunmuştur. Oranlardaki bu artış bize immobilizasyonun gerçekleştiğini teyit etmektedir.

4.1.3. Termogravimetrik Analiz ile Karakterzasyon

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan her bir adsorban maddeye ait silika jellerin termogravimetrik ölçümleri (TGA) Tübitak MAM da alınmıştır. Bu ölçümler ile sentezlediğimiz yapının sıcaklık değişimine karşı molekül ağırlıklarındaki azalma miktarlarından yapısına bağlanan molekül gruplarının miktarı tahmin edilmiştir.

Modifiye olmamış ticari silika jelin TGA ölçümleri ise literatürdeki verilerden temin edilmiştir (Sales ve ark., 2004; Arakaki ve ark., 2006; Sales ve Airoldi, 2004; McElwee ve ark., 2005; Sales ve ark., 2002).

Modifiye olmamış silika jelin TGA ölçümlerinde iki kısımda ağırlık azalmasının meydana geldiği belirtilmiştir. Bunlardan ilk olarak, 25-200 ^{o}C sıcaklık aralığında ve ortalama olarak % 1.0 civarında bir ağırlık azalması görülmektedir. Bu azalmanın silika jel yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması sırasında oluştuğu literatürlerde belirtilmiştir. Diğer ağırlık azalması ise 680-900 ^{o}C arasında oluşmuş ve bu azalmanın da yüzeydeki serbest silanol gruplarının kondensasyonu ile siloksan gruplarının oluşması sırasında meydana geldiği belirtilmiştir. Modifiye olmamış silika jelde bunun dışında bir ağırlık azalmasına rastlanmamıştır. Bu sonuç bize silika jel yüzeyinde Si-O-Si bağları ve su dışında bağlanmış bir grup bulunmadığını göstermektedir (Sales ve ark., 2004; Arakaki ve ark., 2006; Sales ve Airoldi, 2004; McElwee ve ark., 2005; Sales ve ark., 2002).

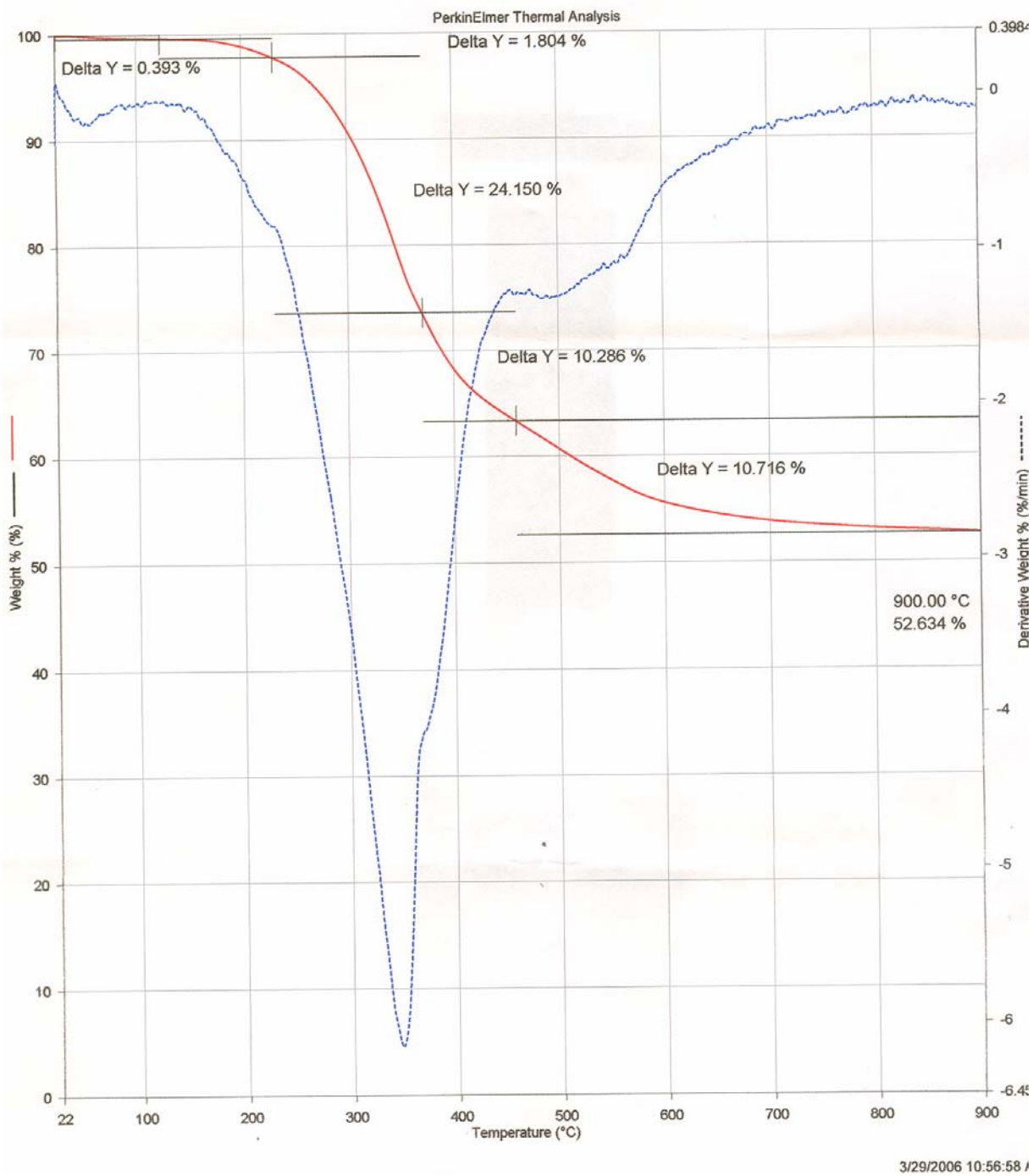
Modifiye olmuş silika jel için alınan TGA larda ise her üç modifiye bileşikte de dört kısımdan meydana gelen ağırlık azalmaları gerçekleşmiştir. Bunlardan birincisi yine yüzeye fiziksel olarak bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması ile meydana gelmiştir. Bu azalma oda sıcaklığından itibaren SiCI-I bileşiği için yaklaşık olarak 200^{o}C civarında %2, SiCI-II için 100^{o}C civarında % 0.4 ve son olarak SiCI-III bileşiği için ise 200^{o}C civarında % 2 lik küçük miktarlarda ağırlık azalmaları olarak gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar yaklaşık olarak yüzeye fiziksel olarak bağlanan su moleküllerinin yüzeyden uzaklaşma sıcaklıklarıdır.

SiCI-I bileşiği için bunu takip eden azalma ise 220-370 ^{o}C aralığında % 24.15 lik büyük bir ağırlık azalmasıdır. Bu miktar silika jel yüzeyine immobilize olan organik molekülün kopma ihtimali yüksek olan –NH-N= bağının kopması ile oluştuğu düşünülmektedir. Diğer takip eden %10.28 lik azalma ise 370-460 ^{o}C arasında ve yine immobilize olan organik molekülün –CH_2-NH- bağının kopması ile oluştuğu düşünülmektedir. Son olarak bu modifiye yapı için ağırlık azalması %10.71 lik olmak üzere 460-900 ^{o}C sıcaklık aralığında görülmektedir. Bu azalmanın ise serbest silanol gruplarının siloksan bağı oluşturması sırasında meydana geldiği varsayılmaktadır.

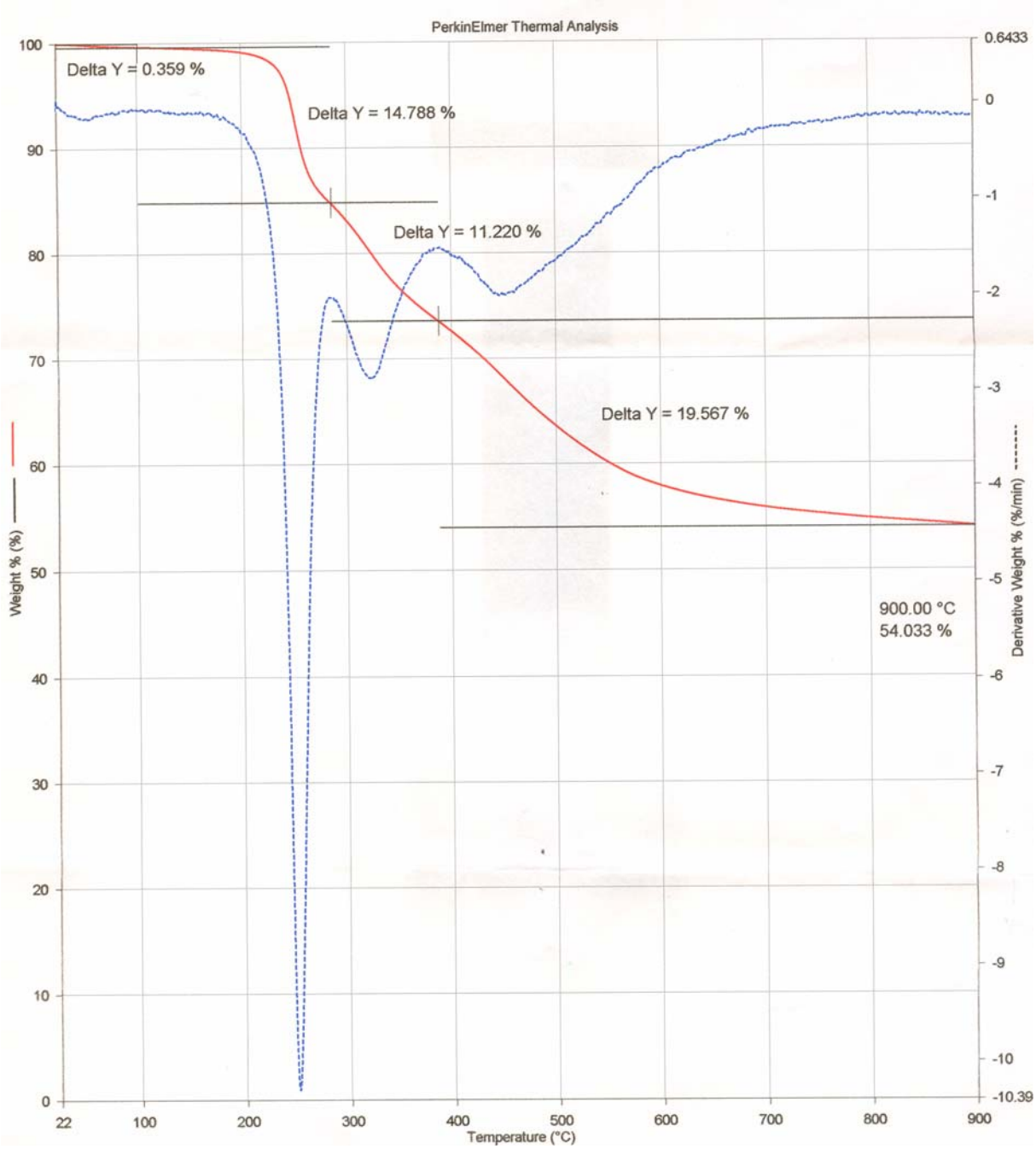
SiCI-II bileşiği de benzer olarak su moleküllerinin ortamdan ayrılması ile oluşan ağırlık azalması dışında üç kısımdan oluşan bir ağırlık azalmasına uğramıştır. Bunlardan ilki 100-280 ^{o}C sıcaklıkları arasında %14.78 lik bir azalmadır ve immobilize olan organik molekülün –NH-N= bağının kopması ile oluştuğu düşünülmektedir. Bunu izleyen azalma yine organik moleküle ait olup -CH_2-NH- bağının kopması ile oluşmuştur ve %11.20 lik bir kısım olmak üzere 280-380 ^{o}C de meydana gelmiştir. Son azalma oranı ise %19.56 dır. Bu azalmanın yine siloksan bağı sırasında oluştuğu varsayılmaktadır. Çünkü bu azalma oranı 380-900^{o}C aralığında meydana gelmiştir.

Son modifiye bileşiğimiz olan SiCI-III yapısı için de suyun ayrılması dışında üç kısımda incelenebilecek bir termogram elde edilmiştir. Ağırlık azalmalarının ilkini 240-370^{o}C sıcaklık aralığında % 20.5 lik büyük bir kısım oluşturmaktadır. Bu azalmanın benzer olarak yine organik molekülün –NH-N= bağının kopması ile oluştuğu düşünülmüştür. Diğer azalma ise 370-460^{o}C sıcaklıklar arasında %13.4 kadar olmuştur. Bu azalmanın da yine –CH_2-NH- bağının kopması ile olştuğu düşünülmektedir. Son ağırlık azalmasının ise 460-900^{o}C sıcaklık aralığında siloksan bağlarının oluşması sırasında gerçekleştiği düşünülmektedir.

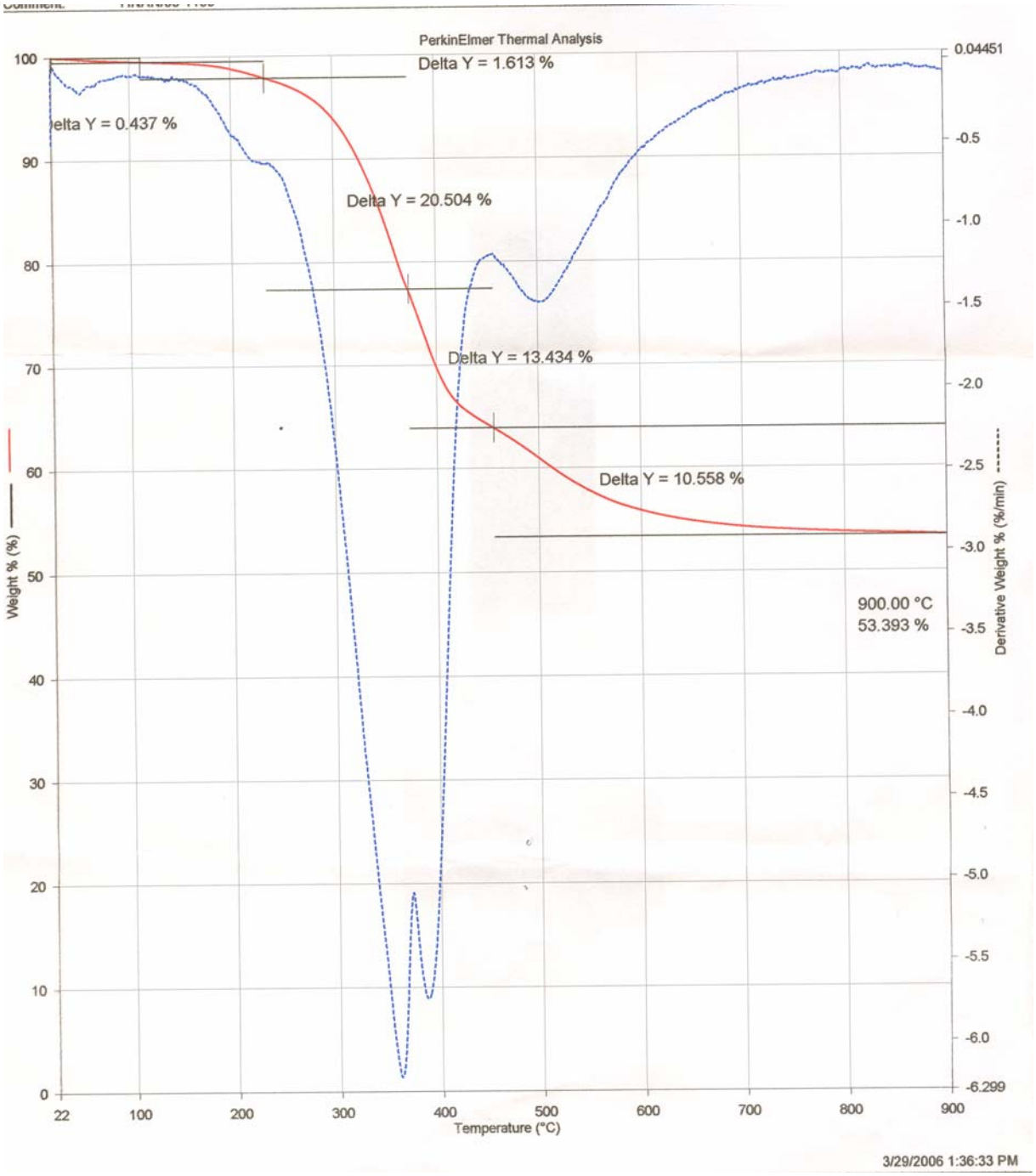
Bu sonuçlardan görülebileceği gibi orjinal silika jel ile modifiye olmuş silika jelin TGA ölçümleri büyük farklar içermektedir. Örneğin ticari silika jelin yüzeyinde herhangi bir molekül immobilize olmadığı için iki kısımda oluşan ağırlık azalması dışında başka bir azalma görülmemektedir. Ancak, immobilize olmuş silika jel yüzeyinde farklı organik moleküller bulundurduğu için dört kısımdan oluşan bir ağırlık azalmasına uğramıştır. Nitekim bunlardan iki tanesi orjinal silika jelden tamamen farklı olan sıcaklıklarda ve organik moleküle ait olarak meydane gelmiştir. Bu sonuçlara dayanarak yaptığımız immobilizasyon basamakları sonucunda organik molekülün silika jel yüzeyine bağlandığını söyleyebiliriz. Aşağıda her bir adsorban maddeye ait termogramlar görülmektedir (Şekil 4.6-8);



Şekil 4.6. SiCI-I maddesine ait TGA analizi sonucu.



Şekil 4.7. SiCI-II maddesine ait TGA analizi sonucu.

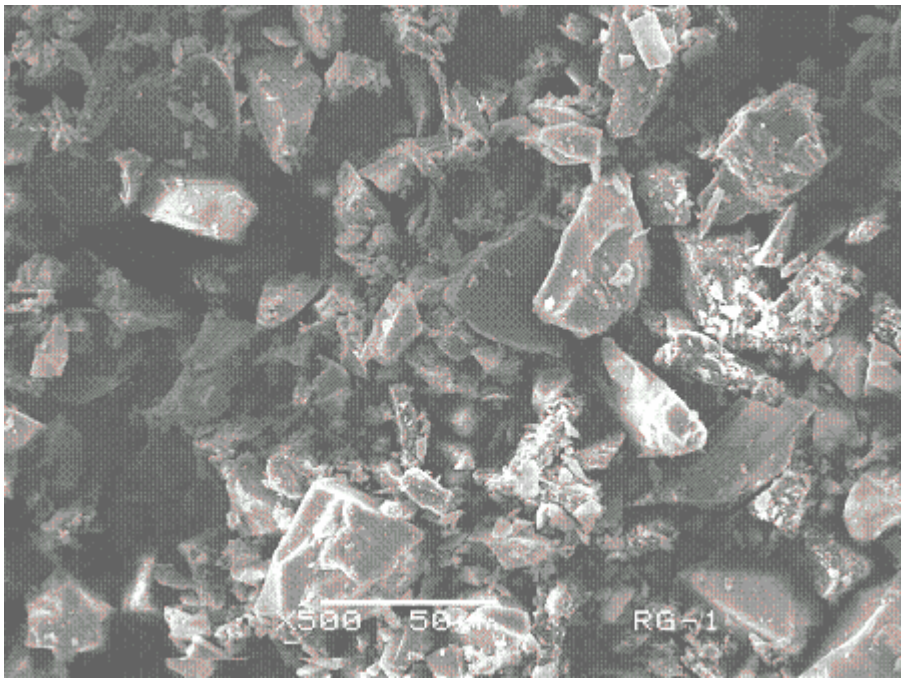


Şekil 4.8. SiCI-III maddesine ait TGA analizi sonucu.

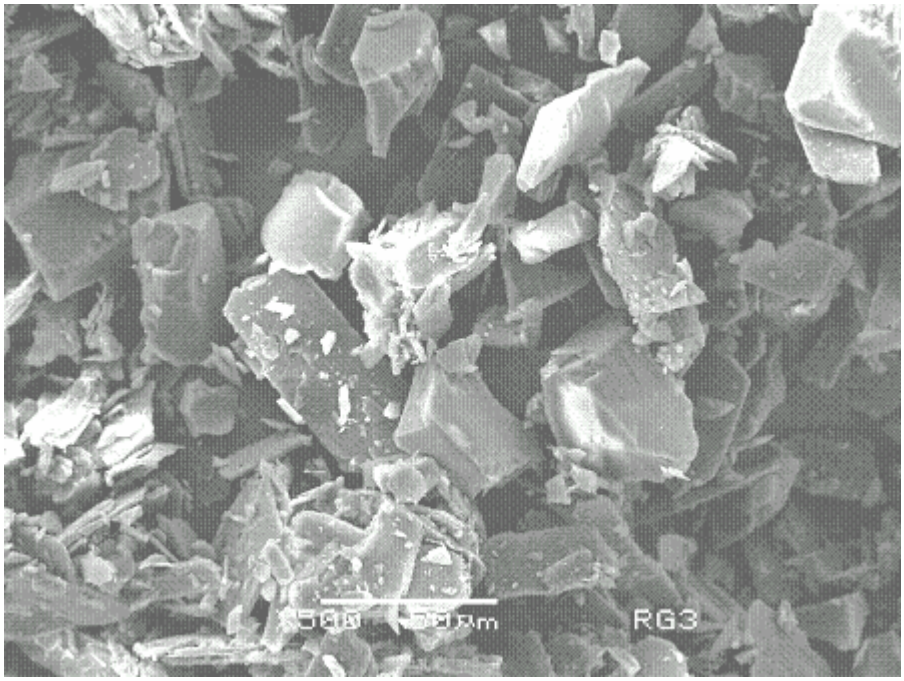
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon

Çalışmamızda da modifiye olmuş silika jel yüzeylerinin SEM ölçümü alınmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler literatürler ile karşılaştırılmış ve silika jel yüzeyindeki değişimler açıklanmıştır.

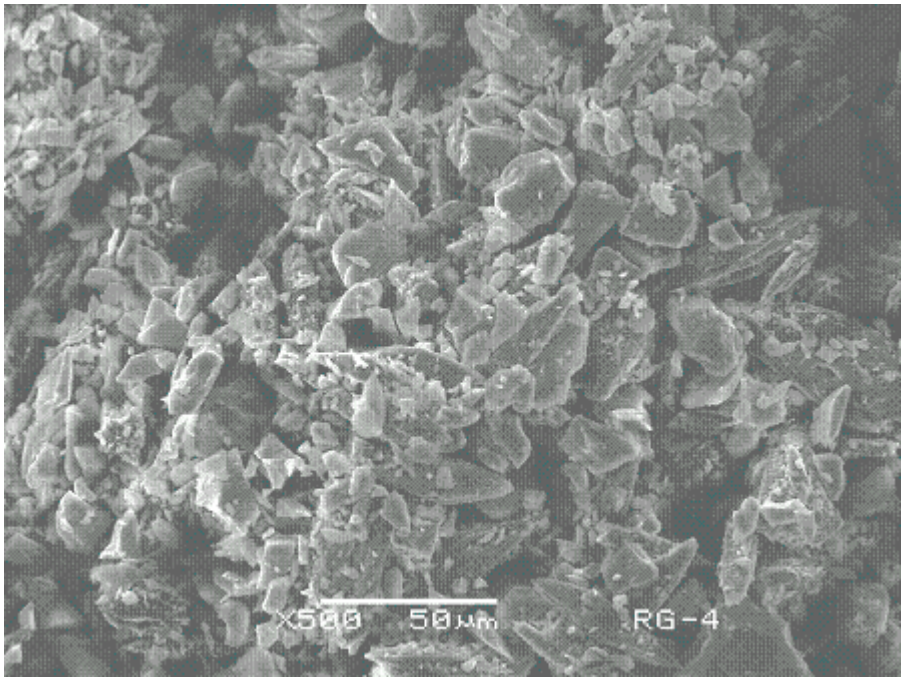
Şekil 4.9-11 de modifiye olmuş silika jellere ait SEM görüntüleri verilmiştir;



Şekil 4.9. SiCI-I tekli tabaka yapıya ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.10. SiCI-II tekli tabaka yapıya ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.11. SiCI-III tekli tabaka yapıya ait SEM görüntüsü.

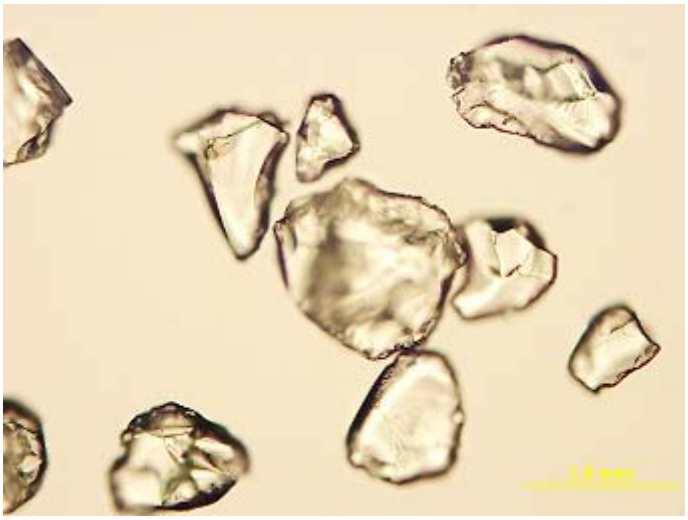
Xi ve ark., (2005), çalışmalarında trypsin molekülünü immobilize ettikleri silika jelin çeşitli ortamlarda dayanıklılıklarını test etmişlerdir. Bunun sonucunda sentezledikleri yapının termal sağlamlığını, pH ya karşı direncini bulmuşlardır. Bu immobilize yapının karakterizasyonu için SEM kullanarak incelemişler ve herhangi bir modifikasyona uğramamış silikanın pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu buna karşı immobilize silikanın daha düzensiz ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yüzey genişlemesinin sebebinin ise, immobilizasyona gerekli olan uygun boşlukların sağlanması olabileceğini belirtmişlerdir. Xi ve Wu, (2006), çalışmalarında silika jel yüzeyine çitozan molekülünü bağlamışlar ve polietilenglikol (PEG) molekülünü bu yüzeye immobilize etmişlerdir. Çitozan kaplama işleminin immobilizasyona etkisini ve gözenekli yüzeylerin oluşma oranını SEM ile karakterize etmişlerdir. Mikroskop görüntülerinde PEG immobilize olmamış silikanın makro gözenekli yapılar içermediğini oysa PEG immobilize edilmiş silika yüzeyinin yapısının tamamen değiştiğini ve daha engebeli pürüzsüz olmayan ve iri parçacıklı olduğunu belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmalara paralel olarak bizim çalışmalarımızda elde edilen SEM görüntülerinde de silika jel yapısı tamamen değişmiş, iri taneli parçalar oluşmuş ve yüzey daha pürüzlü hale gelmiştir. Yüzeydeki bu görünüm değişimi bize yüzey üzerinde farklı moleküllerin yerleştiğini yani yüzeyin modifiye olduğunu göstermektedir.

4.1.5. Işık mikroskobu ile yüzey modifikasyonunun görüntülenmesi

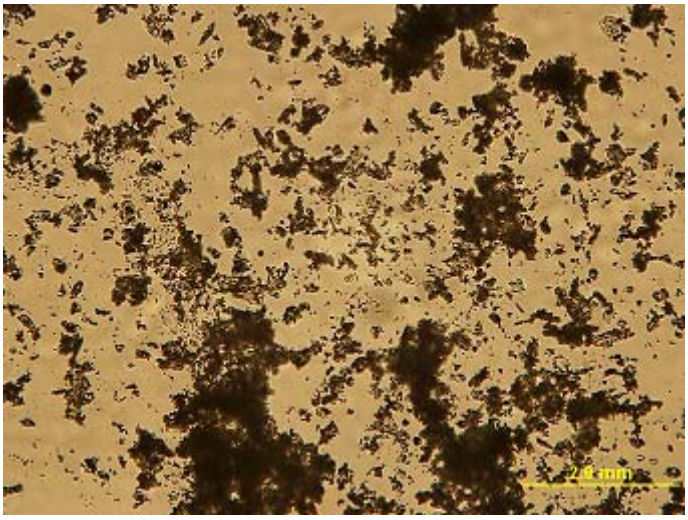
Modifikasyon sırasında yüzeyde oldukça büyük değişiklikler oluşmuştur. Bu değişiklikler ışık mikroskobu ile 20xX büyütme sağlanarak görüntülenmiştir. Olympus Dp70 marka mikroskop ile gerçekleştirilen çalışmada modifiye olmuş silika jele ait yüzey görüntüleri herhengi bir işlem görmemiş olan silika jele ait görüntüler ile mukayese edilmiştir.

Bu işlem için modifikasyon işlemi görmemiş olan silika jele ait görüntü 20xX büyütme sağlanarak alınmıştır. Bu görüntü aşağıda verilmektedir;

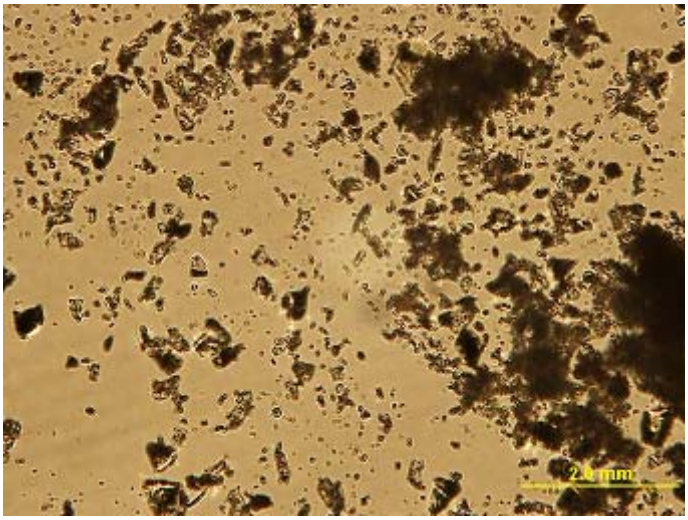


Şekil 4.12. Silika jelin ışık mikroskobu görüntüsü.
(20xX büyütme oranında)

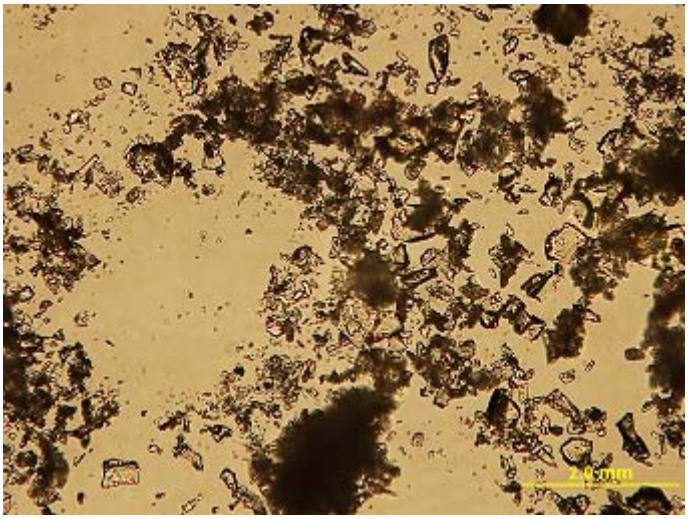
Şekil 4.12 de silika jelin 20 kez büyütme uygulandıktan sonraki görüntüsü verilmektedir. Silika jel I-II-III bileşikleri ile modifiye edildikten sonra da ışık mikroskobu görüntüsü alınmıştır. Aynı büyütme oranı uygulanarak alınan fotoğraflarda modifiye silika jelin tanecik görüntüsündeki oldukça belirgin küçülme ve rengindeki koyulaşma göze çarpmaktadır. Bu görüntüler aşağıda verilmiştir;



Şekil 4.13. SiCI-I maddesine ait ışık mikroskobu görüntüsü.
(20xX büyütme oranında)



Şekil 4.14. SiCI-II maddesine ait ışık mikroskobu görüntüsü.
(20xX büyütme oranında)



Şekil 4.15. SiCI-III maddesine ait ışık mikroskobu görüntüsü.
(20xX büyütme oranında)

Mikroskop görüntülerinden de anlaşılacağı gibi silika jelin görüntüsü oldukça değişmiştir. Bu durumun yüzeyde bazı modifikasyonlardan ileri gelebileceği düşünülmüştür.

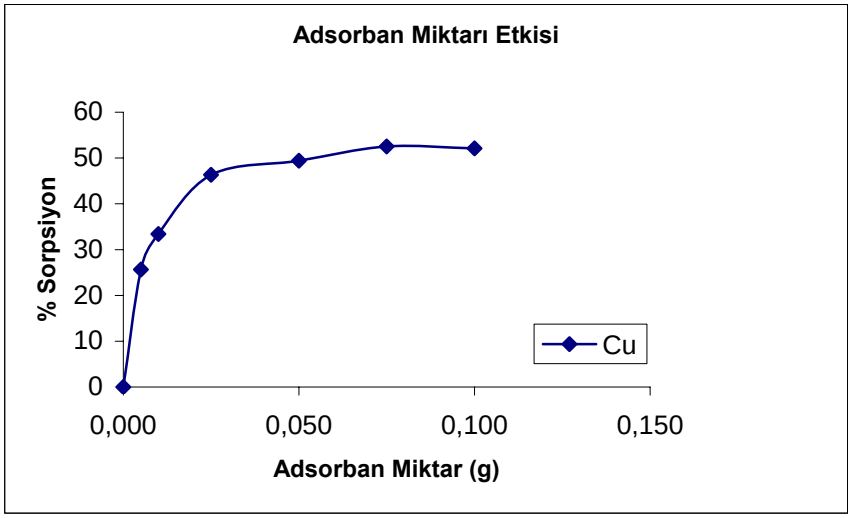
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Sorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Belirli konsantrasyonda hazırlanmış olan metal çözeltisinden 10 ar mL alınarak değişik miktarlarda (Tablo 3.3) adsorbanlar ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.16-18 de adsorbanların her biri için adsorban miktarlarına karşı Cu(II) iyonlarının sorpsiyonundaki değişim görülmektedir. Bu grafiklerden de anlaşılacağı gibi başlangıç adsorban miktarı ile birlikte sorpsiyon artmakta ve belirli bir değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir.

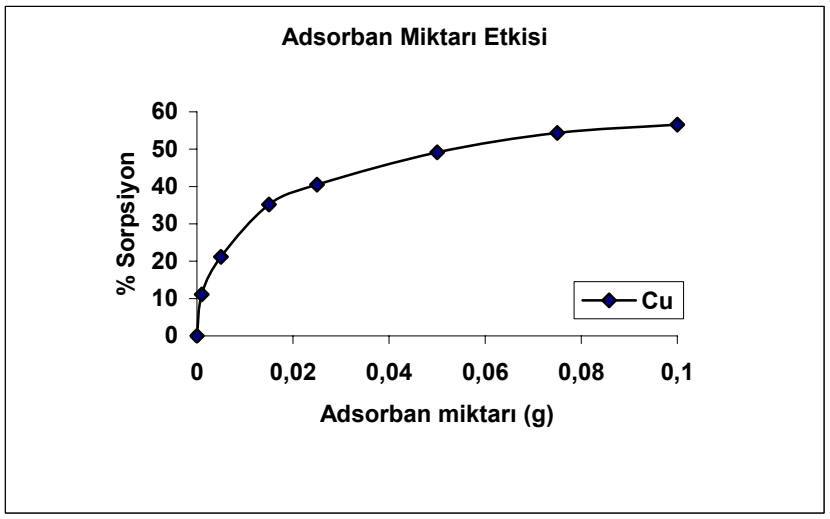
Akl ve ark., (2004), modifiye silika jel miktarını 0,2-0,6 g aralığında değiştirerek, sorbent miktarı ile adsorban miktarının değişimini farklı metal iyonları ortamında araştırmışlar ve adsorban için 0,2-0,4 g aralığında en iyi ayırmanın gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Bu çalışmada 0,001-0,1 g aralığında adsorban maddeler ile 1.10^{-4} M metal çözeltisi ortamında denemeler yapılmıştır. Şekil 4.16. dan da görüleceği gibi SiCI-I maddesi için 0,05 g adsorban miktarı maksimum adsorpsiyonu sağlamıştır. Bu sebeple diğer çalışma basamaklarında bu miktar sorbent miktarı olarak kullanılmıştır. Şekil 4.17. de SiCI-II maddesine ait sorpsiyon eğrisi görülmektedir. Aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında 0,05 g adsorban miktarı yine maksimum adsorpsiyonu sağladığı için çalışmalara bu madde için bu sorbent miktarı ile devam edilmiştir. Son olarak Şekil 4.18. de görülen SiCI-III modifiye bileşiğine ait eğride 0,025 g adsorban madde miktarı maksimum adsorpsiyonu sağlamış ve devamındaki çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

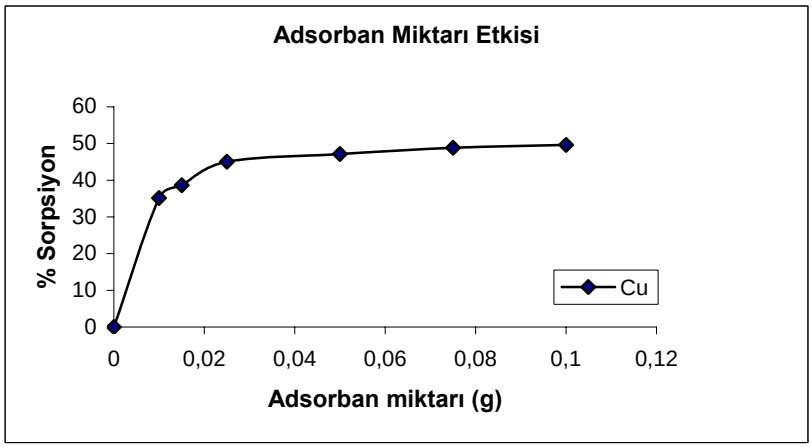
Ayrıca her üç grafikten de adsorban madde olarak kullanılan modifiye silika jel miktarının artması ile Cu iyonları için sorpsiyonun %50-60 civarına kadar arttığı görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi adsorban miktarının artması ile bakır iyonlarının % Sorpsiyonu her bir adsorban için artmaktadır.



Şekil 4.16. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonunun değişimi. (SiCI+ I)



Şekil 4.17. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonunun değişimi. (SiCI+ II)



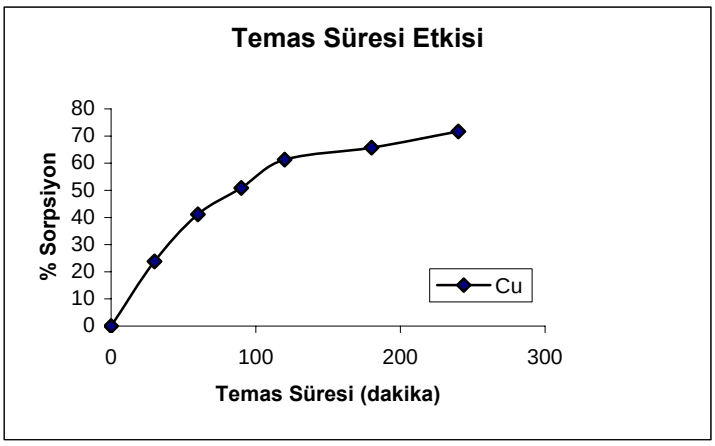
Şekil 4.18. Adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonunun değişimi. (SiCI+ III)

4.3. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresi Etkisinin İncelenmesi

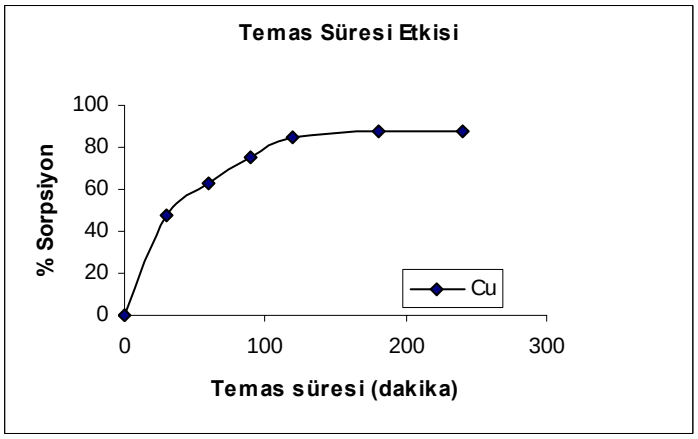
Belirli konsantrasyonda (1.10^{-4} M) alınan metal çözeltisi, bir önceki deney basamağında belirlenmiş olan ve maksimum adsorpsiyonun sağlandığı değerlerde tartılan adsorbanlar üzerine ilave edilerek 5 saat boyunca metal tutma miktarı incelenmiştir. Adsorban-metal süspansiyonlarından belli aralıklarda (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 240, 300, 360 dakika) ve belli hacimlerde (10 mL) numuneler alınarak metal içerikleri ölçülmüştür. Cu(II) iyonlarının zamana karşı adsorpsiyon değişimi, aşağıda grafiklerde görülmektedir. Yapılan çalışmada zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir sabit değerine ulaştığı ve bu değerinden sonra adsorpsiyonun değişmeyerek aynı değerde devam ettiği görülmüştür. Belaib ve ark., (2004), tarafından yapılan çalışmada, polianilin organik molekül tabakası ile immobilize ettikleri silika jel yüzeyinin metal kirliliklerine karşı sorpsiyon özelliklerini çalışılmıştır. Çalışmalarında modifiye edilmemiş silika jel ve polianilin kullanarak modifiye edişmiş silika jeli adsorban madde olarak kullanmışlar ve adsorpsiyon üzerine temas süresi etkisini çalışmışlardır. Sonuçları birbiri ile kıyaslamışlardır. Deneyleri sonucunda sadece silika jel kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon zamanla azalarken modifiye edilmiş silika jel kullandıkları zaman adsorpsiyonun zamanla önce artmış ve daha sonra bir değerde (40 dakika) sabit kaldığını belirtmişlerdir. Akl ve ark., (2004), modifiye silika jel kullanarak ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarında temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlar ve sonuçta oldukça kısa sürede silika jel yüzeyine metal iyonlarının adsorplandığını ve belli bir süreden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığını bulmuşlardır. Goswami ve Singh, (2002), çalışmalarında silika jeli reaseptofenon ile modifiye etmişler ve elde ettikleri ürünü kesikli sistem adsorpsiyon çalışmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışmasında temas süresi etkisini çalışmışlar ve adsorpsiyonun 30 dakika gibi kısa bir sürede dengeye geldiğini bulmuşlardır.

Bu çalışmada, elde dilen temas süresi-% sorpsiyon eğrileri Şekil 4.19-21 de görülmektedir. Grafiklerden görülebileceği gibi temas süresinin artması ile %sorpsiyon önce artmış ve belli bir süreden sonra, temas süresinin artması ile %sorpsiyon değişmemiştir. Şekil 4.19. da SiCI-I maddesinin 1.10^{-4} M, 10 mL metal

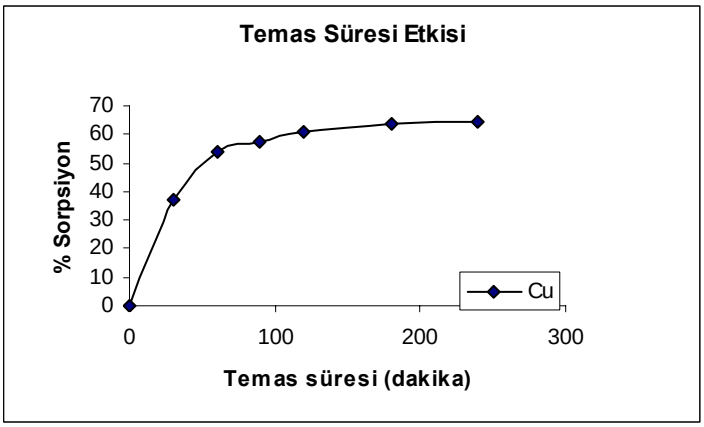
çözeltisi ile değişik sürelerde (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 240, 300, 360 dakika) adsorpsiyon çalışması görülmektedir. Grafikte yaklaşık 90-120 dakika arasında adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süreden sonra adsorpsiyon süre ile değişmemiştir. Şekil 4.20. de SiCI-II maddesina ait adsorpsiyon eğrisi görülmektedir. Burada yine benzer olarak adsorpsiyon 90 dakikada dengeye ulaşmış ve bu süreden sonra adsorpsiyon süresinin artması ile % sorpsiyon değişmemiştir. Son olarak Şekil 4.21. de SiCI-III maddesine ait adsorpsiyon eğrisi görülmektedir. Burada da aynı şekilde 90 dakika gibi bir sürede adsorpsiyon tamamlanmıştır. Sonuç olarak, çalışmalarımızda her bir madde için ortalama ve kesin değer olan 120 dakika adsorpsiyon süresi çalışma süresi olarak belirlenmiştir. Bu süreye kadar zamanın artışı ile önce sorpsiyon artmış ve belli bir süreden sonra dengeye ulaşarak metal tutma oranı sabitlenmiştir.



Şekil 4.19. Cu(II) iyonlarının zamanla sorpsiyonundaki değişim. (SiCI-I)



Şekil 4.20. Cu(II) iyonlarının zamanla sorpsiyonundaki değişim. (SiCI-II)



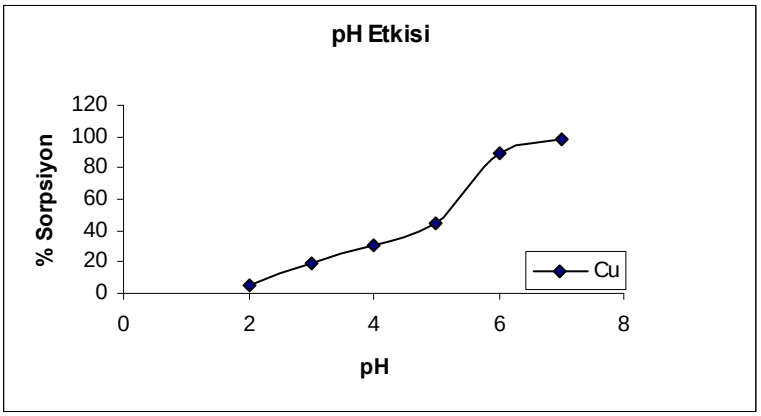
Şekil 4.21. Cu(II) iyonlarının zamanla sorpsiyonundaki değişim. (SiCI-III)

4.4. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

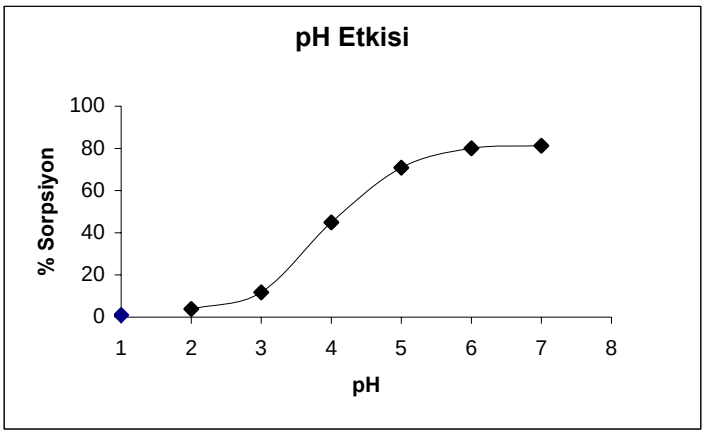
I-II-III numaralı bileşikler immobilize edilmiş silika jel yüzeylerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH nın etkisini araştırmak amacıyla pH 2.0-7.0 aralığında belli konsantrasyonda (1.10^{-4} M) metal çözeltileri hazırlanmıştır. Sabit miktardaki adsorban madde bu çözeltilerle muamele edilerek sulu çözeltilerdeki bakır metallerinin adsorban yüzeyindeki denge dağılımı ölçülmüştür. Şekillerden de görüleceği gibi adsorpsiyon çalışmaları sonucunda optimum pH değerleri ortalama 5.5 olarak bulunmuştur. Bakır metalinin katı yüzeyine adsorpsiyonunun pH artmasına bağlı olarak arttığı ve giderek bir optimum pH değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. pH değeri 3 ve bu değerin altında iken protonlanmanın kolay olması sebebi ile yüzeye metal tutunması azalırken ve adsorpsiyon kapasitesi düşerken bu değerin üzerinde adsorpsiyon pH artışı ile arttığı ve pH 5.5-6 nın üzerinde sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Sonuç olarak düşük pH değerlerinde ($pH \leq 3$) sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır, çünkü bu pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin yüzeye tutunmasını engeller. Bununla beraber $pH > 9$ değerlerinde çalışılmamıştır çünkü kuvvetli bazik ortamlarda silika jel yapısı dejenere olmaktadır (Prado ve Airoldi, 2001).

Goswami ve Singh, (2002), çalışmalarında sentezledikleri modifiye silika jelin değişik pH ortamlarında metal tutma özelliklerini araştırmışlardır. pH değerleri 2.0-9.0 aralığında değişen 8 farklı çözeltide adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Adsorpsiyonun pH değeri 5.5 a ulaşıncaya kadar arttığını ve bu değerden sonra pH artması ile adsorpsiyonun değişmediğini belirtmişlerdir. Prado ve Airoldi, (2001), herbisid kullanarak fonksiyonellendirdikleri silika jelin adsorpsiyon özelliklerini araştırdıkları çalışmalarından çıkarılan sonuca göre ortamdan metallerin uzaklaştırılması pH'ya kuvvetli bir şekilde bağımlı olduğunu belirtmişlerdir. pH≤3 değerinde protonlaşma kolay gerçekleştiği için yüzeye metal tutunması gerçekleşmezken pH değeri 5.0-6.0 civarında (metal türüne göre maksimum pH değeri değişiyor) adsorpsiyon sabit kaldığını ifade etmişlerdir. Mahmoud ve ark. (2004), amin türevleri ile modifiye ettikleri silika jel yüzeyinin adsorpsiyon çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Yine benzer şekilde pH≤3 değerinde adsorpsiyon çok az gerçekleştiğini ve pH 5.0-6.0 civarında adsorpsiyon maksimum değerini alarak sabit kaldığını belirtmişlerdir.

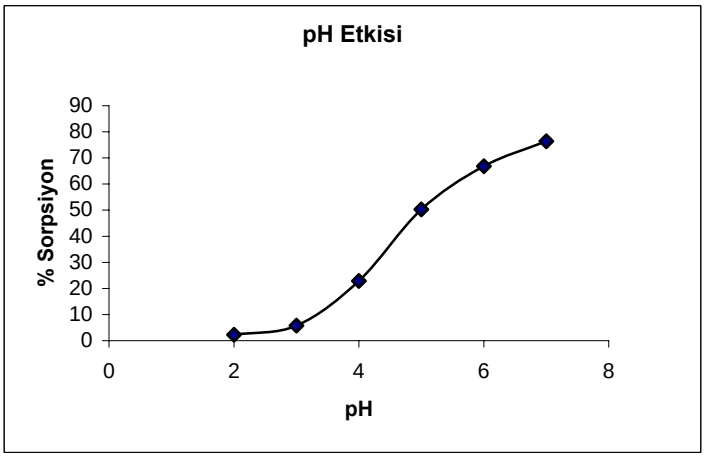
Şekil 4.22-23-24 de modifiye silika jellerden meydana gelen üç adsorbana ait pH-% sorpsiyon grafikleri görülmektedir. Buradan da görüleceği gibi her bir adsorban için pH 5.5 civarına gelinceye kadar sorpsiyon artmıştır, ancak bu değerden sonra pH artması ile sorpsiyon değişmemiştir. Bu sonuçlar yapılan çalışmalardan elde edilen optimum pH değerinin literatürlere uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. Adsorpsiyonunun pH değeri ile değişimi.
(SiCI-I)



Şekil 4.23. Adsorpsiyonunun pH değeri ile değişimi. (SiCI-II)

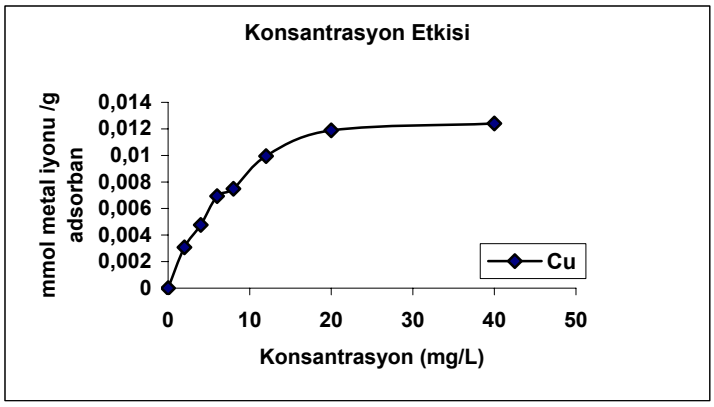


Şekil 4.24. Adsorpsiyonunun pH değeri ile değişimi. (SiCI-III)

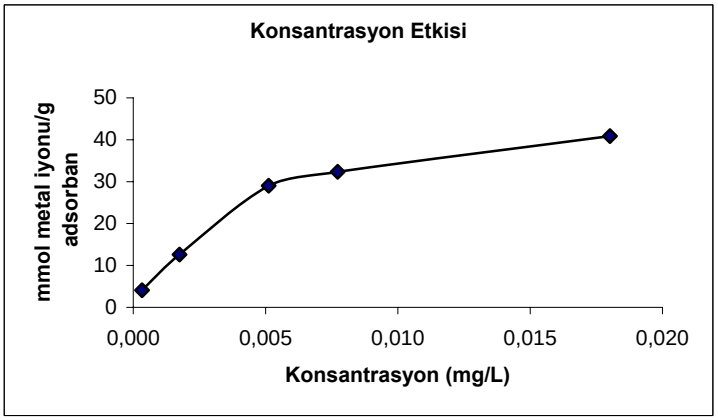
4.5. Adsorpsiyon Üzerine Konsantrasyon Etkisi

$Cu(NO_3)_2$ $3H_2O$'dan farklı konsantrasyonlarda (2, 4, 6, 8, 12, 20, 40 mg L^{-1}) hazırlanan çözeltiler modifiye edilmiş silika jeller ile muamele edilerek, adsorban ve metal iyonu arasında meydana gelen etkileşim ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, Cu(II) çözeltisi 120 dakikalık optimum adsorpsiyon

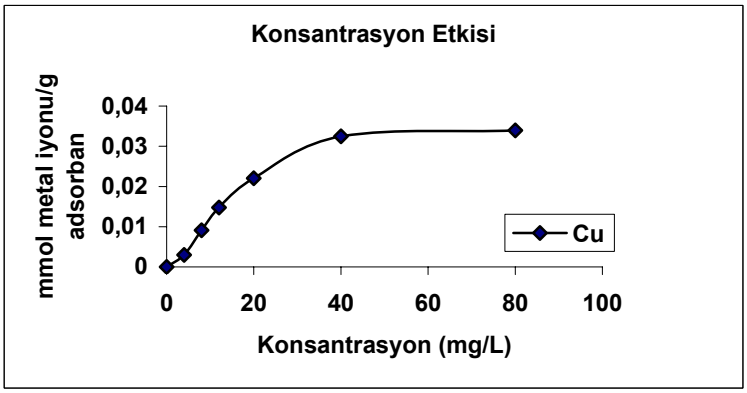
süresi boyunca her iki adsorbanla muamele edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 4.25-26-27 te gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi. (SiCI-I)



Şekil 4.26. Adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi. (SiCI-II)

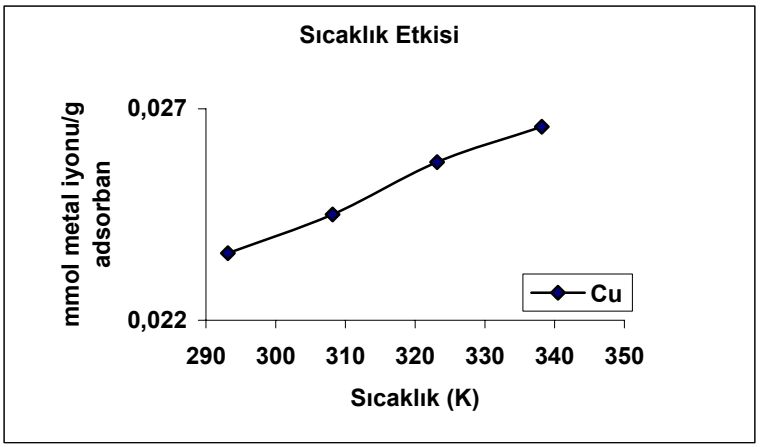


Şekil 4.27. Adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi. (SiCI-III)

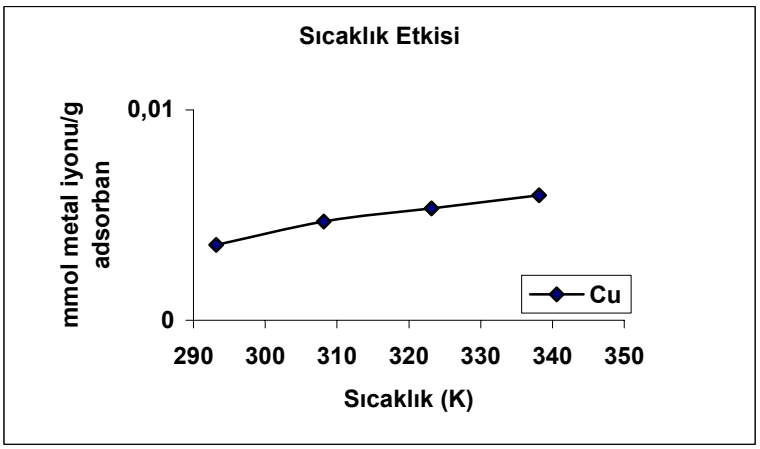
Adsorpsiyon izotermleri ile ilgili değerlendirmeler Bölüm 4.6 da detaylı olarak açıklanmıştır.

4.6. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

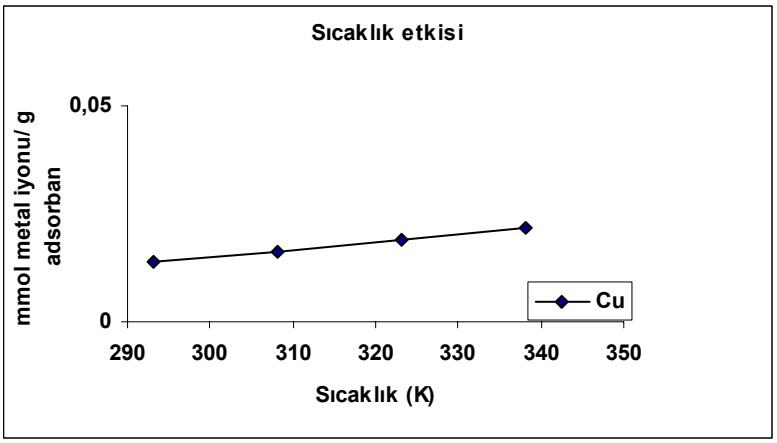
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için, dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 25, 30, 35 ^{o}C) Cu(II) iyonunun silika jel adsorban yüzeyine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Şekil 4. 28-29-30 da immobilize yüzeylere metal tutunmasına sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 4.28. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.
(Cu(II):1x10^{-4} M, pH=4.9, T=120 dk, SiCI-I)



Şekil 4.29. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.
(Cu(II):1x10^{-4} M, pH=4.9, T=120 dk, SiCI-II)



Şekil 4.30. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.
(Cu(II):1x10^{-4} M, pH=4.9, T=120 dk, SiCI-III)

Grafiklerden de görülebileceği gibi immobilize olmuş bileşiklerin her biri için de bakır iyonunun adsorpsiyonu sıcaklık ile artmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin parametreler Bölüm 4.7 de hesaplanmıştır.

4.7. Adsorpsiyon İzotermleri

Modifiye silika jel bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon reaksiyonunun karakteristik özelliklerini tespit etmek için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerinden yararlanıldı. Buna ilave olarak Scatchart eğrisi çizilerek adsorpsiyon parametrelerinin doğruluğu teyit edildi. Bu izotermlerden; Langmuir modelini, adsorpsiyonun homojen yüzeyde tek tabakalı veya çok tabakalı türlerden hangisi üzerinden gerçekleştiğini, Freundlich modelini, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacı ile, D-R modelini adsorpsiyon enerjisinin değerinden yararlanarak bizim kullandığımız adsorban maddenin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon türlerinden hangisini sağladığını tespit etmek amacı ile kullanılmıştır.

4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1/ Q_0b$, denklemi kullanılarak adsorpsiyon işlemleri için gerekli parametrelerin hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Bu denklemdeki parametrelerin açıklamaları Bölüm 1 de 1.13.1.1. başlığı altında verilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon modeli, homojen adsorban yüzeylerde ve adsorban moleküllerin arasında bir etkileşim olmadığı durumda meydana gelmektedir. Bunun anlamı adsorbant molekülleri yüzey üzerinde belirli merkezlere tutunur ve bu merkezlere başka molekül tutunamayacağı için tek tabakalı bir adsorpsiyon meydana gelir. Bu sebeple Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyona uygundur. Bunun yanında Langmuir tipindeki bir adsorpsiyon prosesi için izotermin uygun olup olmadığı birimsiz bir değer olan ayrma faktörü ile (R_L) anlaşılır. Bu değer aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$R_L=1/(1+b.C_o)$$

Burada;

R_L; birimsiz ayırma faktörü sabiti

C_o; metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mmol/L)

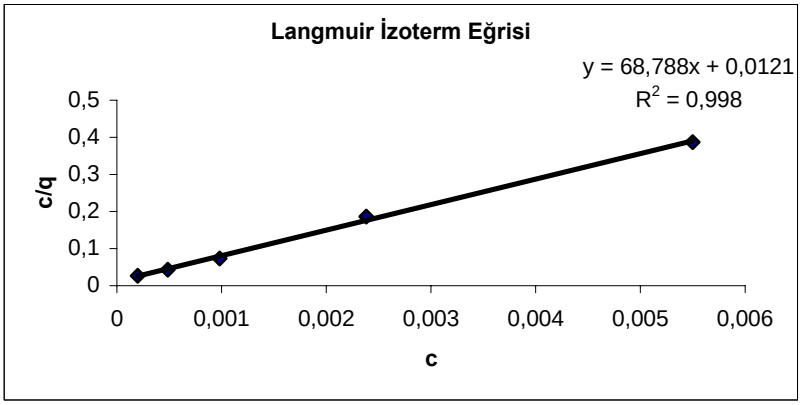
b; Langmuir sabiti (L/mmol)

Buna göre;

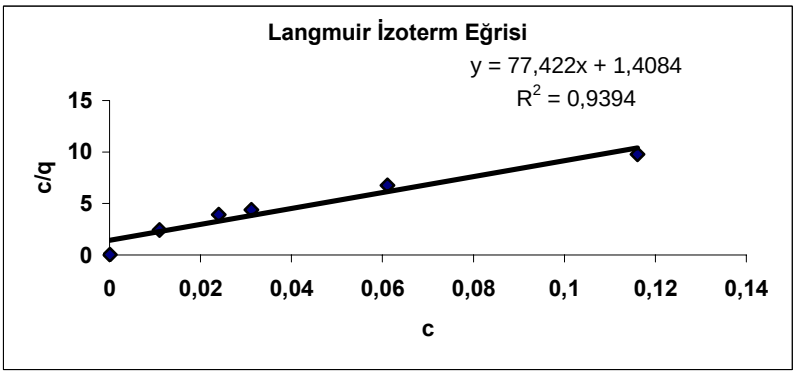
$R_L>1$ olduğu durumda Langmuir modeli adsorpsiyon için uygun değildir.

$0<R_L<1$ olduğu durumda adsorpsiyon Langmuir izotermine uygun bulunmaktadır (Çabuk ve ark., 2006).

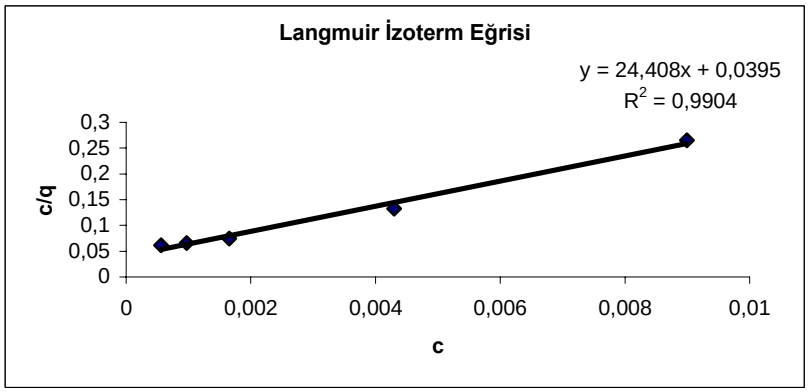
Her bir adsorban kullanılarak uygulanılan adsorpsiyon çalışmalarında (c/q)-q grafiği çizilmiştir. Grafikler Şekil 4.31-33 te verilmektedir;



Şekil 4.31. SiCI-I adsorban maddesine ait Langmuir izoterm eğrisi.



Şekil 4.32. SiCI-II adsorban maddesine ait Langmuir izoterm eğrisi.



Şekil 4.33. SiCI-III adsorban maddesine ait Langmuir izoterm eğrisi.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında sorpsiyonun büyük ölçüde tek tabakalı olduğu söylenebilmektedir. Bunun yanında Langmuir modelinden yararlanılarak her bir adsorban madde için ‘b’ sabitleri hesaplanmıştır. Bu değerin büyük olması sebebi

ile besleme çözeltisinin düşük konsantrasyon aralığında tutulması halinde adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyum halinde olduğu düşünülmektedir. Aşağıda her bir adsorban için hesaplanmış olan Langmuir sabitleri tablo halinde verilmiştir;

Tablo 4.1. Langmuir sabitleri.

	b (L/mmol)	R^2	R_L	Q_0(mmol Cu/g)
SiCI-I	5903,18	0,998	$1,69.10^{-3}$	0,014
SiCI-II	54,97	0,9394	$1,53.10^{-1}$	0,013
SiCI-III	617,92	0,9904	$1,59.10^{-2}$	0,041

Ghoul ve ark., (2003), polietilenimin (PEI) ile modifiye ettikleri silika jeli Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Hem kesikli sistem ile hem de kolon çalışması ile gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasının sonuçların Langmuir izoterm modeline uygulamışlardır. Sonuçta, her bir metal için R^2 değerini '1' e yakın bulmuşlar ve izoterm modelinin adsorpsiyonları için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında 'Q_o' değerlerini yani maksimum adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık 30-80 (mmol g^-) arasında ve Pb>Zn>Cd>Ni sırası ile bulmuşlardır. Filha ve ark., (2006), adsorpsiyon çalışmalarında 3-merkaptopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jeli adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında Cd, Pb, Hg, Cu, Ni ve Co metallerini kullanmışlar ve sonuçlarını Langmuir izoterm modeline uygulamışlardır. Yapmış oldukları bu çalışmada R^2 değerlerini '1' e çok yakın olarak bulmuşlar ve *bağlanma terimi* olarak ifade ettikleri 'b' değerlerini 1000-303 (mol dm^{-3}) olarak ve Co>Cu>Ni>Cd>Pb>Hg sırası ile bulmuşlardır. 'b' değerini en yüksek olarak buldukları Co metali için yüzeyle en kuvvetli şelatlaşmayı yapan metal ve en düşük olan Hg için ise yüzey ile şelatlaşmaktan ziyade organik moleküller ile daha etkili bir şelatlaşma yaptığını belirtmişlerdir. Dolayısı ile Langmuir izoterm modeli için 'b' değerini adsorpsiyonun derecesi olarak ifade etmişlerdir. Madrakian ve ark., (2006), çalışmalarında 2,4,6-trimorfolin-1,3,5-triazin molekülü ile modifiye ettikleri silika jeli gümüş iyonunun adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Buldukları sonuçları Langmuir adsorpsiyon modeline uygulamışlar ve maksimum adsorpsiyon

kapasitesini 384 μg g^- olarak bulmuşlardır. Arakaki ve ark., (2006), yine adsorban madde olarak immobilize silika kullandıkları adsorpsiyon çalışmalarında silikayı etilenimin ile modifiye etmişler ve Pb(II), Co(II) ve Hg(II) metallerinin adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Langmuir modeline uyguladıkları çalışmalarında R^2 değerleri '1' e yakın olduğu için izoterm modelinin uygun olduğunu ve silikanın gramı başına adsorplanan çözücünün maksimum molünü yani maksimum adsorplama kapasitesini Pb, Cd, Hg metalleri için sırası ile 1,39, 1,31, 1,06 mmol g^-, olarak bulmuşlardır.son olarak 'b' değerlerini 285-1925 dm^3 mol^- arasında ve Cd, Pb, Hg sırası ile bulmuşlardır.

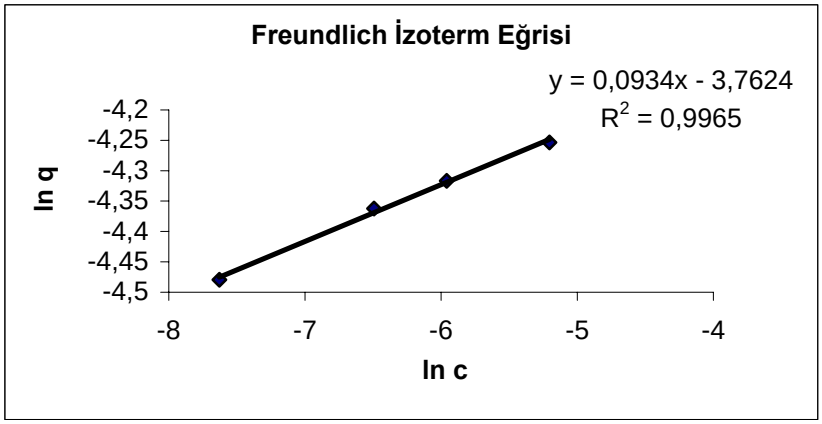
Adsorpsiyon çalışmalarımızın sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uygulanması ile elde edilen parametreler Tablo 4.1. de verilmiştir. R^2 değerleri adsorpsiyon izotermine uyumun ölçüsü olabilmektedir. Bu değerin '1' e yakın olması adsorpsiyon eğrisinin doğrusallığa yaklaşması ve '1' den uzak olması eğrinin doğrusallıktan sapması anlamına gelmektedir. Bizim çalışmalarımızda elde ettiğimiz değerler adsorpsiyonun Langmuir modeli ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Burada verilen değerlerden 'b' değerinin büyük olması yüzeye bağlanmanın derecesini göstermesinin yanında bu adsorpsiyonun düşük konsantrasyon aralığında gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bu değerlerden en büyük olanı SiCI-I maddesine aitken en düşük olanı SiCI-II maddesine aittir. Dolayısı ile yüzeye en kuvvetli bağlanma SiCI-I maddesi ile olmaktadır. R_L değerlerine bakıldığı zaman da bu değerlerin 0-1 arasında olduğu dolayısı ile adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu görülmektedir. Q_o değeri maksimum adsorpsiyon kapasitesini yani tek tabakalı adsorpsiyonda yüzeyde bulunabilecek maksimum adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. Bu değerler SiCI-I ve SiCI-II için diğer iki adsorbandan daha düşük olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar göz ününe alındığında sorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu yani büyük ölçüde tek tabakalı olduğu söylenebilmektedir.

4.7.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

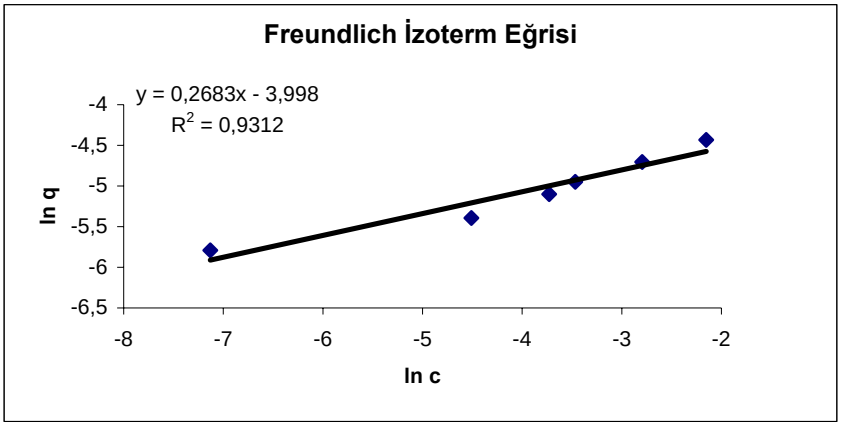
Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygun bir modeldir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi olan $q=k.C^{1/n}$ denklemi elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Bu denklemdeki parametreler Bölüm 1 de 1.13.1.2. başlığı altında tanımlanmıştır. Aynı denklem

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C$$

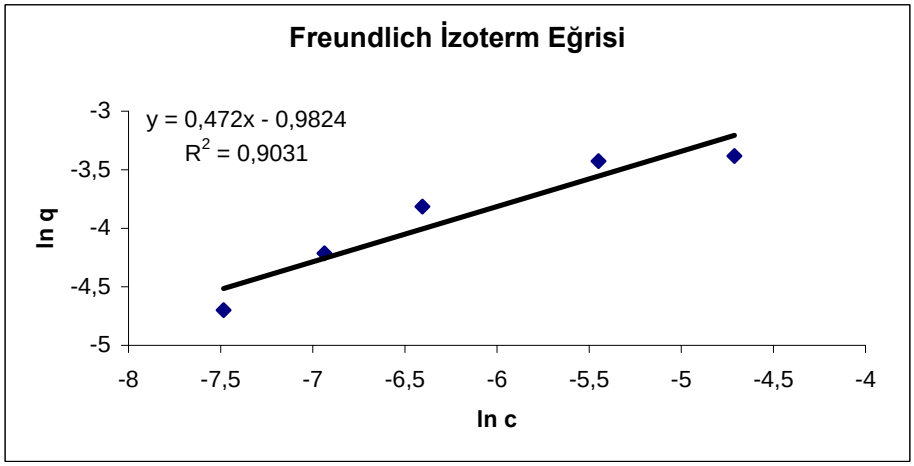
şeklinde de yazılabilir. Buna göre lnq-lnc arasında bir grafik çizmek sureti ile elde edilen eğrinin eğiminden ve –y- eksenini kestiği noktadan sırası ile '1/n' ve 'lnk' değerleri hesaplanmıştır. 'n' heterojenlik faktörüdür ve 1/n değeri adsorpsiyonun yoğunluğu ile ilgili değerdir. 'k' değeri ise adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir. Her bir adsorban madde kullanılarak gerçekleştirilmiş adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen Freundlich izoterm eğrileri Şekil 4.34-35-36 da görülmektedir;



Şekil 4.34. SiCI-I adsorban maddesine ait Freundlich izoterm eğrisi.



Şekil 4.35. SiCI-II adsorban maddesine ait Freundlich izoterm eğrisi.



Şekil 4.36. SiCI-III adsorban maddesine ait Freundlich izoterm eğrisi.

Freundlich izoterm parametreleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Tabloda verilen değerler her bir adsorban için Freunlich izoterminin de uygun olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.2. Freundlich izoterm sabitleri.

	k	***R²***	***n***
SiCI-I	0,023	0,9965	10,64
SiCI-II	0,0183	0,9312	3,73
SiCI-III	0,374	0,9031	2,12

Başçetin ve ark., (2003) yapmış oldukları çalışmada farklı partikül büyüklüklerine sahip silika jeller ile sezyum iyonunun adsoradsorpsiyonunu çalışmışlar ve buldukları sonuçları Freundlich izotermine uygulamışlardır. Sonuçta 'k' değerini $3{,}38.10^3$, n değerini 0,823 ve R^2 değerini 0,991 olarak bulmuşlardır. R^2 değerinden adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir. Antonio ve ark., (2004), çalışmalarında di-2-pridil keton salisolhidrazon bileşiği ile modifiye ettikleri silika jeli Cu metalinin adsorpsiyonu için kullanmışlar ve deney sonuçlarını Freundlich izoterm modeline uygulamışlardır. Sonuçta pH 4,7 de 'k' değerini 1,7 mg g^{-1} ve 'n' değerini 1,9 olarak hesaplamışlardır. Freundlich adsorpsiyon izoterminde katı adsorban yüzeyin doygunluğa ulaşmasının düşünülmediğini, bu sebeple sınırsız yüzey kaplamasının oluştuğunu belirtmişlerdir. 1/n değerini 0,53 olarak bulmuşlar ve bu değerin '1' in altında olması sebebi ile adsorpsiyon modelinin uygun olduğunu belirtmişlerdir. Çabuk ve ark., (2006), modifiye silika jel kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarını Freundlich modeline de uygulamışlar ve 'n' değerini 3,08, 'k' değerini $2{,}82.10^{-4}$ L g^{-1} olarak hesaplamışlardır. R^2 değerinin 0,98 bulunması ile adsorpsiyonun Freundlich modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir.

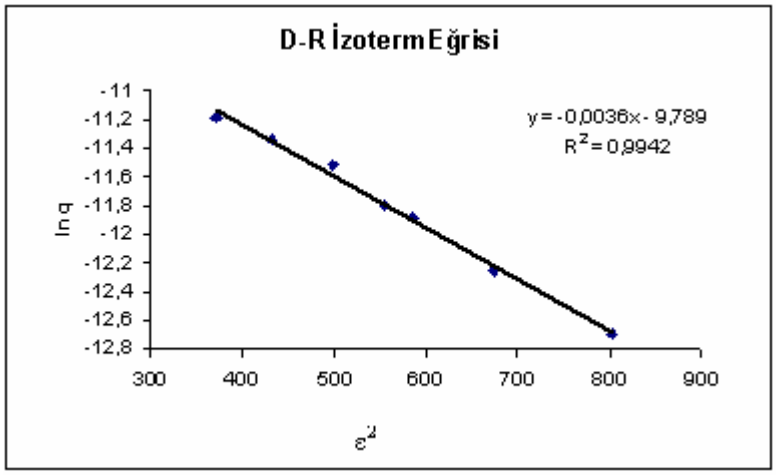
Çalışmamızda adsorban maddelerinin her birine ait olan Freundlich izoterm eğrileri nispeten doğrusallığa yakın davranış göstermektedir. Bu doğrusallık R^2 değerinin '1' e yakınlık derecesi ile belirlenmiştir ve bize adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine kısmen uyduğunu ifade etmektedir. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminin çok tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülür. Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyin örülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Bunun yanında Freundlich izoterm parametrelerinden 'k' değerleri en yüksek SiCI-III ve en düşük SiCI-II modifiye yapılarında bulunmuştur. Bu sonuç adsorban maddelerin adsorplama özelliğinin farklı olmasından ileri gelmektedir. '1/n' değerleri ise her dört adsorban için de '1' değerinin altında bulunmuştur ve bu durum adsorpsiyonun bu izoterm modeline de uyduğunu göstermektedir (Antanio ve ark., 2004).

4.7.3. D-R Adsorpsiyon İzotermi

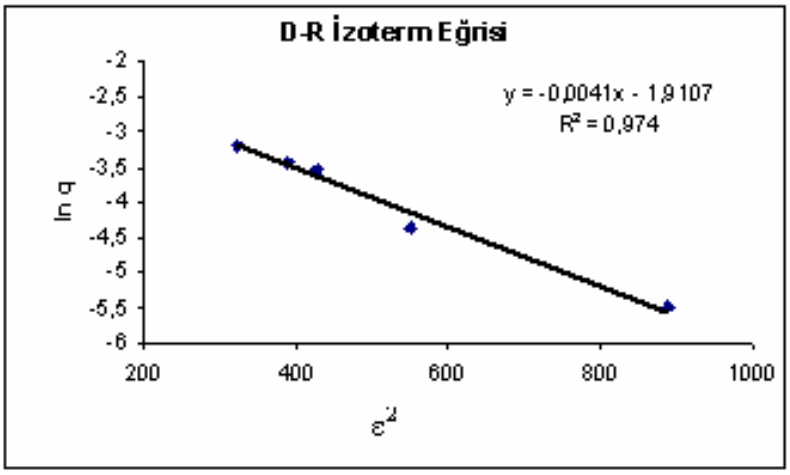
Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyonun tek veya çok tabakalı olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin belirlenmesini sağlarken, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bir fikir vermemektedir. Homojen özellikli yüzey yapısına sahip adsorbanlar için uygulanabilen D-R izotermi adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal olarak mı gerçekleştiğini vermektedir. D-R izoterm eşitliği;

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2$$

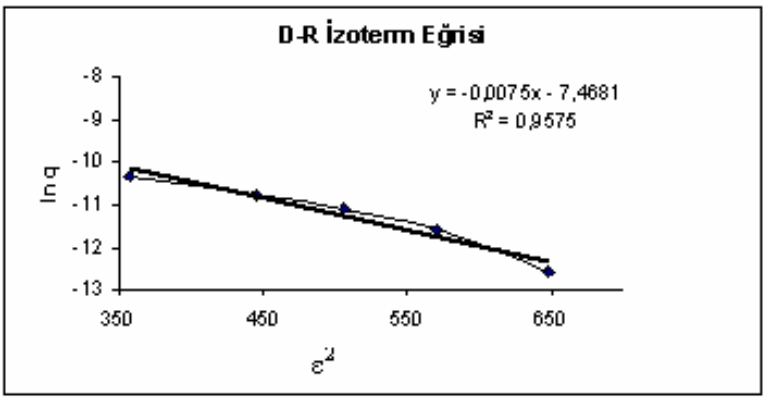
kullanılmaktadır. Denklemdeki parametrelerin açıklaması Bölüm 1 de verilmiştir. Buna göre lnq değerine karşı polanyi potansiyeli olan ε^2 değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi ve –y- eksenini kestiği noktadan sırası ile 'k' ve 'q_m' değerleri bulunabilir. 'q_m' değeri adsorbanın maksimum kapasitesini göstermektedir. 'k' değeri ise adsorpsiyonun enerjisine bağlı bir sabittir. Aşağıda adsorban maddeler için çizilen D-R izoterm eğrileri ve bu eğrilerden yola çıkarak hesaplanan izoterm parametreleri görülmektedir;



Şekil 4.37. SiCI-I adsorban maddesine ait D-R izoterm eğrisi.



Şekil 4.38. SiCI-II adsorban maddesine ait D-R izoterm eğrisi.



Şekil 4.39. SiCI-III adsorban maddesine ait D-R izoterm eğrisi.

Tablo 4.3 te adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi, E, ve izoterm sabitleri olan 'k' ve 'q_m' değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon enerjisi;

$$E = (2k)^{-1/2}$$

Formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. Modifiye edilen silika jel yapılar için D-R izoterm sabitleri.

	E (kJ/mol)	***k (mol²/kJ²)***	***q_m (mol/g)***
SiCI-I	18,25	0,0036	0,056
SiCI-II	11,043	0,0041	147,97
SiCI-III	8,16	0,0075	0,57

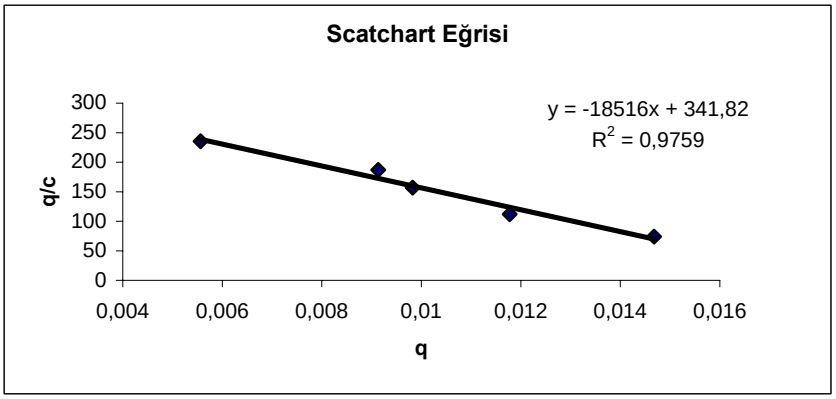
Antonio ve ark., (2004), immobilize silika jel kullanarak yapmış oldukları çalışmada, adsorpsiyon sonuçlarını D-R izoterm modeline de uygulamışlardır. Sonuç olarak pH 4,7 değerinde yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında, enerjiye bağlı olarak hesaplanan 'k' değerini $3{,}8.10^{-9}$ J^2 mol^2 ve 'q_m' değerini $6{,}2.10^{-4}$ mol g^{-1} olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi 'E' değerini ise 11,5 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. Başçetin ve ark., (2003), adsorpsiyon çalışması sonuçlarını D-R izoterm modeline de uygulamışlardır. Bunun sonucunda 25^oC sıcaklıkta yapılan çalışmada 'q_m' değerini $5{,}58.10^5$ ve 'k' değerini $6{,}3.10^3$ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca R^2 değerini de 0,99 olarak buldukları için bu izoterm modelini çalışmalarına uygun bulmuşlardır. Sonuçta da adsorpsiyon enerjisi 'E' değerini bu şartlarda 8,98 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçtan yola çıkarak enerji değeri 8-16 kJ mol^{-1} arasında olduğu için yaptıkları çalışmanın kimyasal bir sorpsiyon olduğunu belirtmişlerdir.

Sunulan bu çalışmada adsorpsiyon modelinin parametreleri hesaplanmış ve değerler Tablo 4.3. te verilmiştir. Adsorpsiyon ortalama enerjisi, E, 8-16 kJ mol^{-1} aralığında bir değer alıyorsa adsorpsiyon kimyasal bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir (Hasany ve ark., 2000; Ahmad ve ark., 2002; Ünlü, N., 2004). Bizim çalışmalarımızda da her bir adsorban madde için ortalama enerji değerleri yaklaşık olarak bu aralıkta bulunmuş ve adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca 'k' değeri hesaplanmış ve enerji hesaplanırken bu değer kullanılmıştır. 'q_m' olarak ifade edilen adsorbanın kapasitesi, bu izoterm modeli için en yüksek SiCI-III maddesinde ve en düşük SiCI-I maddesinde değer almıştır.

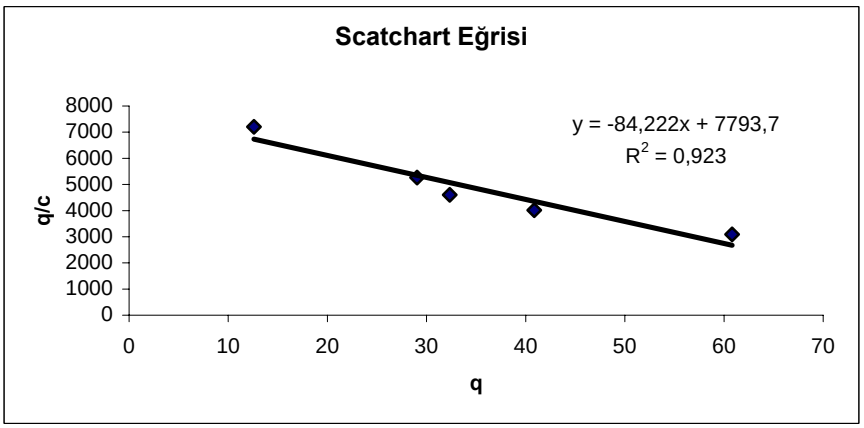
4.7.4. Scatchart eğrileri

Scatchart eğrileri sorpsiyon olayının Langmuir izoterime uygunluğunun bir ölçüsüdür. Eğer Scatchart eğrileri doğrusallıktan sapma gösteriyorsa Langmuir izoterminde de sapma gösterir. Serra ve ark., (2000), yapmış oldukları çalışmada Langmuir izoterminin çalışmalarına uygun bir model olup olmadığını Scatchart

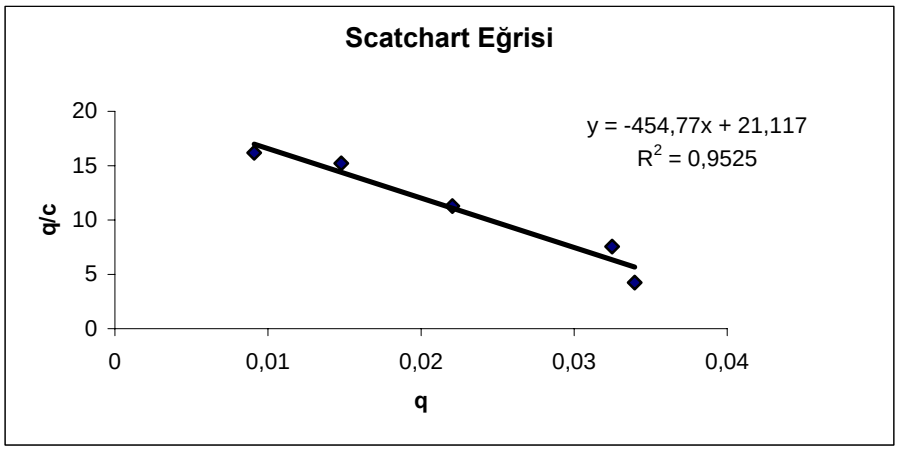
eğrilerini çizerek doğrulamışlardır. Her bir adsorban madde için çizilmiş olan Scatchart eğrileri Şekil 4.40-41-42 de görülmektedir;



Şekil 4.40. SiCI-I adsorban maddesine ait Scatchart eğrisi.



Şekil 4.41. SiCI-II adsorban maddesine ait Scatchart eğrisi.

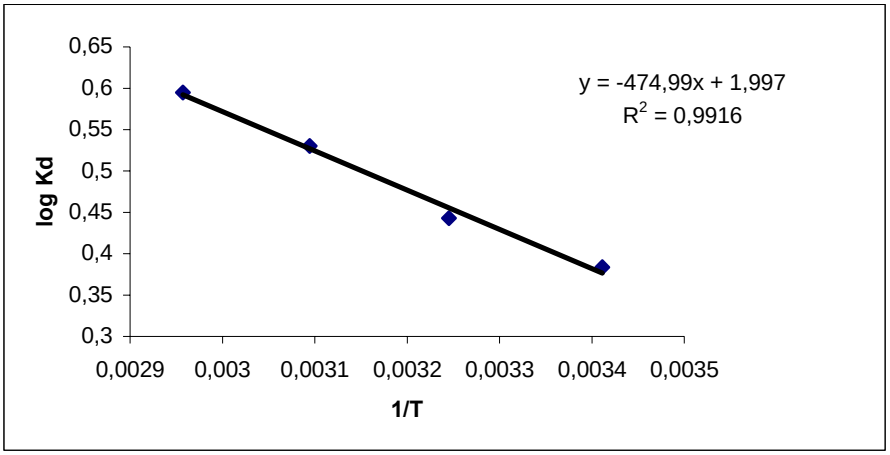


Şekil 4.42. SiCI-III adsorban maddesine ait Scatchart eğrisi.

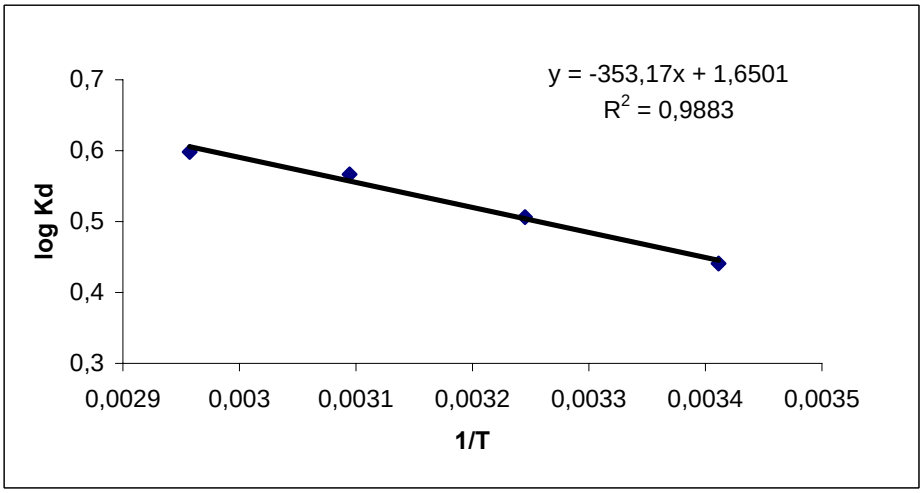
Scatchart eğrilerinden görüldüğü gibi eğriler çoğunlukla doğusallıktan sapma göstermemiştir. Bu sebeple sorpsiyonun tek tabakalı yani Langmuir adsorpsiyon izotermine daha yakın bir davranış içinde olduğu düşünülmektedir.

4.8. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

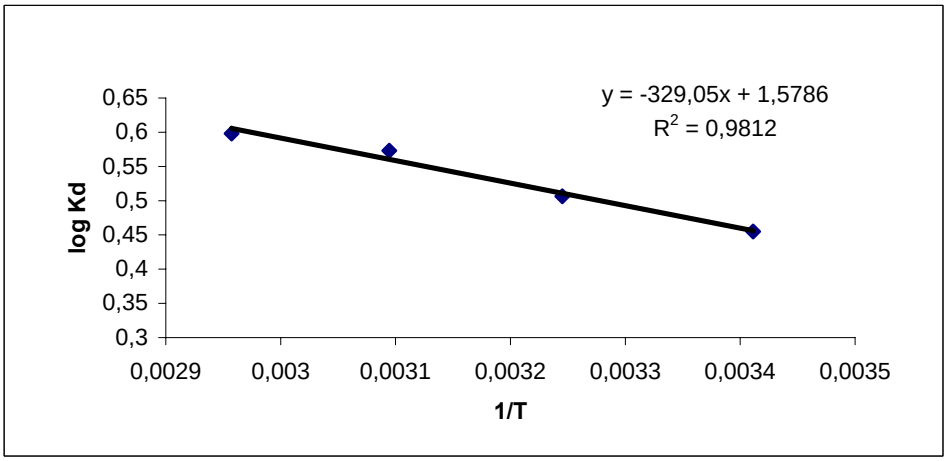
Üç farklı adsorban madde kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında termodinamik özellikler hesaplanmıştır. Bunun için değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve sorplanan Cu(II) iyonları atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Bu değerlerden yararlanarak Bölüm 1 de 1.13.3. başlığı altında verilmiş olan eşitlikler kullanılarak ve $\log K_D$-1/T grafiğinden yararlanarak sorpsiyonun standart serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişim (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden, ΔH^0, doğrunun -y- eksenini kesim noktasından ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ formülünde bulunan değerler yerine konularak ΔG^0 değeri hesaplanmıştır. Her bir adsorban için $\log K_D$-1/T grafikleri Şekil 4.43-44-45 te ve hesaplanan parametreler Tablo 4.4-5-6 da verilmiştir.



Şekil 4.43. SiCI-I adsorban maddesinin sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.44. SiCI-II adsorban maddesinin sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.45. SiCI-III adsorban maddesinin sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4.4. SiCI-I maddesi için termodinamik parametreler.

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)	T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
9,094	0,038	293,15	-2,11
		298,15	-2,23
		303,15	-2,42
		308,15	-2,61

Tablo 4.5. SiCI-II maddesi için termodinamik parametreler.

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)	T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
6,76	0,031	293,15	-2,49
		298,15	-2,65
		303,15	-2,81
		308,15	-2,97

Tablo 4.6. SiCI-III maddesi için termodinamik parametreler.

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)	T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
6,3	0,030	293,15	-2,56
		298,15	-2,71
		303,15	-2,86
		308,15	-3,01

Scatchart eğrilerinden hesaplanan termodinamik parametreler doğrultusunda adsorpsiyon reaksiyonlarının mekanizması açıklanabilmektedir. Buna göre literatürlerde yapılmış olan çeşitli çalışmalarda ve adsorpsiyon ile ilgili kaynaklardan entalpi değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, bununla beraber entropi değeri de pozitif olduğu için adsorpsiyon reaksiyonu sırasında entropinin arttığı ve serbest enerji değerinin ise negatif değer alması reaksiyonun bulunduğu şartlarda kendiliğinden meydana gelebileceğini gösterdiği belirtilmiştir.

Başçetin ve ark., (2003), modifiye silika jel kullanarak gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmaları için elde ettikleri sonuçları kullanarak termodinamik parametreleri de hesaplamışlardır. Bunun için değişik partikül büyüklüklerinde kullandıkları adsorban silikalara ait $\log K_d$-1/T grafiği çizmişler ve bu grafik yardımı

ile ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 değerlerini hesaplamışlardır. Sonuçta bizin çalışmamızda kullandığımız silika ile aynı olan 63-200 μm partikül büyüklüğündeki silikada ΔH^0 değerini +1,925 (kJ mol^-), ΔS^0 değerini +2,860(kJ mol^-), ΔG^0 değerini ise ortalama -10,450 (kJ mol^-) olarak bulmuşlardır. Kendiliğinden yürüyen reaksiyonlarda ΔS^0 değerinin pozitif değer almasının ΔG^0 değerini negatif yaptığını belirtmişlerdir. Ayrıca ΔG^0 değerinin sıcaklık ile azalmasını ise yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun daha istemli olarak yürüdüğü şeklinde yorumlamışlardır. Hasany ve ark., (2000), adsorpsiyon çalışmalarında elde ettikleri sonuçları Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uyguladıktan sonra termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Bunun için yine log K_c ye karşı 1/T grafiğini çizmişler ve elde ettikleri doğrunun eğimi ve –y- eksenini kestiği noktadan yararlanarak ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini hesaplamışlardır. Daha sonra ΔG^0=-RTln Kc, formülünü kullanarak serbest enerji değerini hesaplamışlardır. Sonuçta ise ΔH^0 değerini -64 (kJ mol^-), ΔS^0 değerini -192 (kJ mol^-) ve ΔG^0 değerini ise -8 (kJ mol^-) olarak bulmuşlardır. Entalpi değerinin negatif olması ile reaksiyonun egzotermik olması, serbest enerjinin negatif olması ile de reaksiyonun kendiğinden yürümesi anlamına geldiğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada her bir adsorban maddeler için ΔH^0 değeri pozitif değer almıştır. Bunun anlamı reaksiyon endotermik olarak gerçekleşmesidir. ΔS^0 değeri üç adsorban için de pozitif değer almıştır. Buna göre adsorpsiyon sırasında entropi arttığı düşünülmektedir. ΔG^0 değeri ise bütün adsorbanlar için bütün sıcaklıklarda negatif değer almıştır. Bununla beraber sıcaklık arttıkça serbest enerji değeri daha da azalmıştır. Bu sonuca göre reaksiyonun bütün konsantrasyon aralıklarında istemli olduğu ve sıcaklık artması ile reaksiyonun istemliliğinin daha da arttığı düşünülmektedir.

4.9. Sürekli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışması için Alltech firmasından temin ettiğimiz 30x9,5 mm boyutlarında paslanmaz çelik kolon (guard) kullanılmıştır. Kolonda katı adsorban madde olarak SiCI-I modifiye silika yapı kullanılmıştır. Agilent 1100

marka HPLC cihazında ve 0,25 dakika/mL akış hızında çalışılmış ve deneylerde üç parametre değiştirilerek çalışmalar tamamlanmıştır. Bu parametreler, sıcaklık, konsantrasyon ve pH dır. Tablo 4.7 de çalışmalar sırasında uygulanmış olan deney şartları görülmektedir.

Tablo 4.7. HPLC parametreleri.

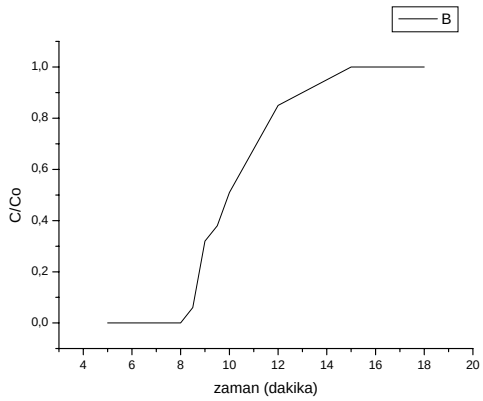
Sıcaklık (^oC)	25, 30, 35, 40, 45
Konsantrasyon (molIL)	1.10^{-1}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3}
pH	2, 3, 4, 5

HPLC cihazından alınan besleme basamağına ait breakthrough eğrileri aşağıda verilmektedir. Breakthrough eğrileri çizilirken, HPLC cihazından her deneme sonunda alınan raporlara ait veriler *Origin 6* programına aktarılmıştır. Bu programda 'C/C_o-zaman' grafiği çizilerek breakthrough eğrisi elde edilmiştir. Çizilen eğrinin alanı bu programda otomatik olarak hesaplanmıştır. Daha sonra bu alan değerleri kullanılarak *excel* programında q(mmol metal iyonu /g adsorban) değerleri hesaplanmıştır. Son olarak bu veriler kullanılarak tutulan metal iyonuna karşı konsantrasyon, pH, sıcaklık değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen eğriler kesikli kap sistemi ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Origin 6 programı uygulanarak besleme basamağına ait 'Breakthrough Eğrileri' aşağıda görülmektedir.

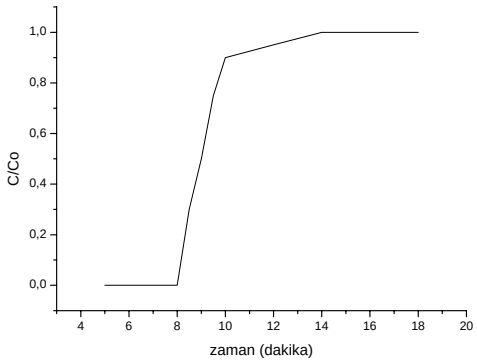
4.10. Besleme Basamağında Breakthrough Eğrileri

4.10.1. Konsantrasyon etkisi

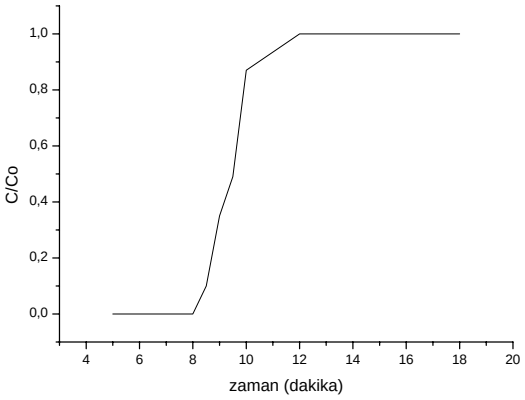
Konsantrasyon etkisi için üç tane konsantrasyon değeri alınmıştır (Tablo 4.8). buna göre çizilen beakthrough eğrileri aşağıda verilmektedir;



Şekil 4.46. 1.10^{-1}M bakır çözeltisi ile adsorpsiyon çalışması.



Şekil 4.47. 1.10^{-2}M bakır çözeltisi ile adsorpsiyon çalışması.



Şekil 4.48. 1.10^{-3} M bakır çözeltisi ile adsorpsiyon çalışması.

Konsantrasyon denemeleri için üç farklı değer seçilmiştir. Bu denemelerde pH sı 5 olan 20^{o}C de çözeltiler kullanılmıştır. Çizilen eğriler besleme basamağına aittir ve HPLC cihazının bilgisayarla bağlantılı olması sebebi ile direk deney sırasında alınan değerler kullanılmıştır. Bu eğrilerin ilerleyişi şu şekilde olmuştur; önce kolona besleme çözeltisi gönderilmiştir. Bu sırada bir süre breakthrough eğrisi sıfır noktasında ilerlemeye devam etmektedir. Bu süre kolonda metal iyonlarının tutulma miktarı ile orantılı olarak değişmektedir ve bu sırada metal iyonları kolondaki destek madde tarafından tutulduğu için dedektörde hiç metal iyonu

kaydedilmemektedir. Kolon kapasitesi doymaya başladığı andan itibaren kolonu terk eden çözelti metal iyonu içereceği için diğer bir ifade ile, metal iyonlarının tamamen tutulmaması sebebi ile bir miktar metal iyonu kolondan tutulmadan çıkacağı için dedektörde metal iyonları kaydedilmeye başlamıştır. Bu sırada ise eğri artışa geçmiştir. Son olarak ta kolon kapasitesi tamamen doyduğunda hiç metal iyonu tutulmayacağı için breakthrough eğrisi maksimumda ilerlemeye devam etmektedir. Buna göre 'breakthrough eğrisi' nin altında kalan alan tutulmayan metal iyonunu, üzerinde kalan alan ise tutulan metal iyonunu tanımlamaktadır.

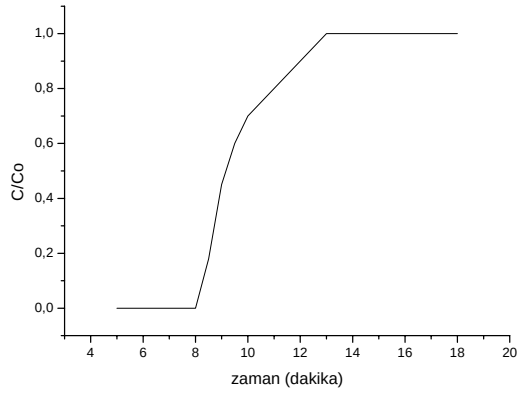
Elde edilen eğrilerden konsantrasyonu yüksek olan çözeltinin besleme çözeltisine ait 'breakthrough eğrisinin üzerinde kalan alan' da yüksek olarak bulunmuştur. Hesaplanan alan değerleri Tablo 4.8 de verilmektedir;

Tablo 4.8. konsantrasyon denemelerine ait Breakthrough alanları.

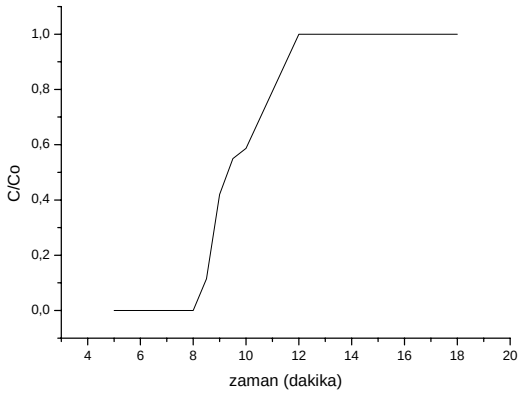
Konsantrasyon (mol L^{-1})	***1.10^{-1}***	***1.10^{-2}***	***1.10^{-3}***
Breakthrough alanlar	7,35	4,66	3,54

4.10.2. Sıcaklık etkisi

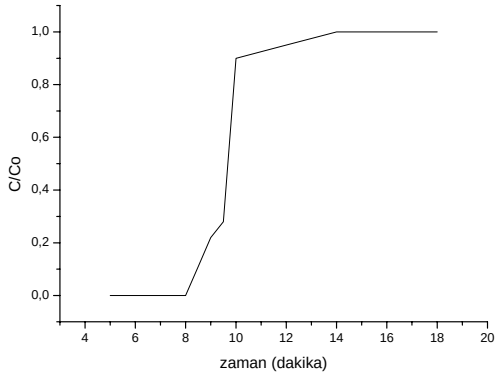
Sıcaklık denemeleri için beş faklı sıcaklık değeri seçilmiştir (Tablo 4.9). Burada da grafikler aynı metot kullanılarak çizilmiştir. Elde edilen 'breakthrough eğrileri aşağıda verilmektedir;



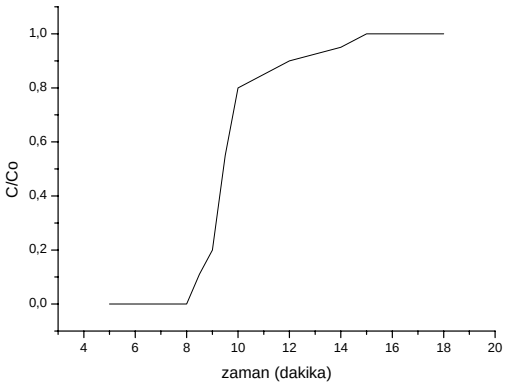
Şekil 4.49. 25^{o}C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması.



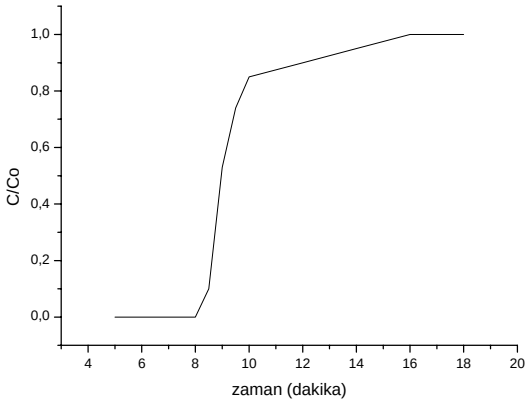
Şekil 4.50. 30^{o}C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması.



Şekil 4.51. 35^{o}C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması.



Şekil 4.52. 40^{o}C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması.



Şekil 4.53. 45^{o}C sıcaklıkta adsorpsiyon çalışması.

Origin 6 programı kullanılarak çizilen eğrilerin alanları hesaplanmıştır. Bu değerlerden görüleceği gibi sıcaklık değerlerinin artması ile tutulan metal iyonu miktarları da artmıştır. Bulunan değerler Tablo 4.9 da verilmiştir;

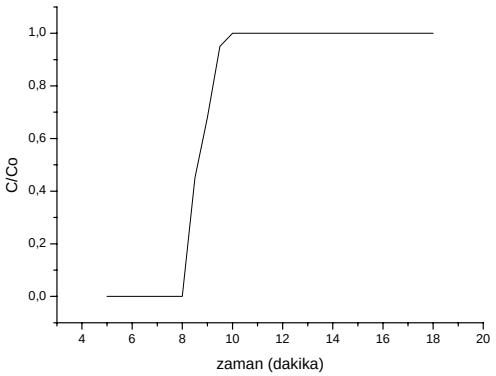
Tablo 4.9. Sıcaklık denemelerine ait breakthrough alanları.

Sıcaklıklar (^oC)	***25***	***30***	***35***	***40***	***45***
Breakthrough alanları	4,75	5,16	5,67	6,84	7,552

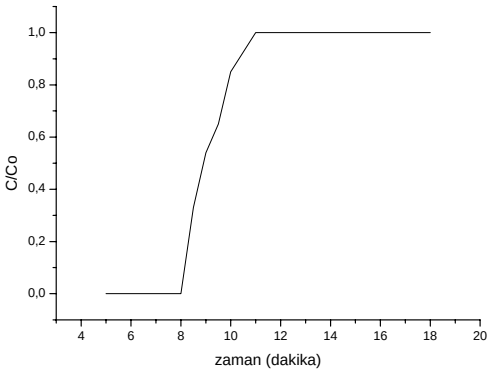
Bu sonuçlara bakıldığı zaman breakthrough eğrisinin altında kalan alan yani tutulan metal iyonu miktarını temsil eden alan sıcaklık değerinin artması ile artmıştır. bir başka deyişle sıcaklık arttıkça tutulan metal iyonu miktarı da artmıştır.

4.10.3. pH etkisi

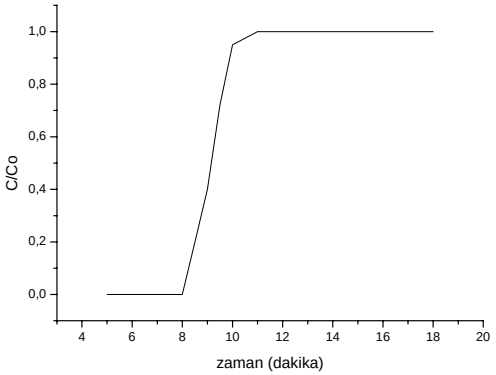
pH denemeleri için dört farklı pH değeri seçilmiştir (Tablo 4.10). bu denemeler için kullanılan çözelti 1.10^{-2} M ve 20^oC dedir. Elde edilen 'breakthrough eğrileri' Şekil 4.54-57 de verilmiştir;



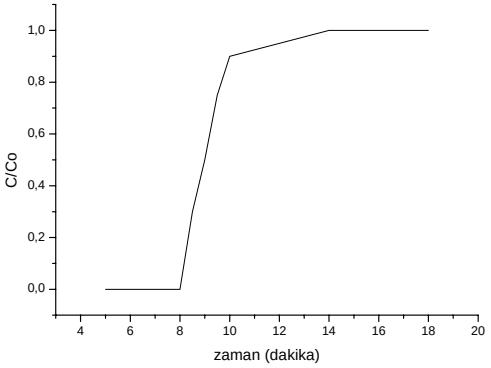
Şekil 4.54. pH 2.



Şekil 4.55. pH 3.



Şekil 4.56. pH4



Şekil 4.57. pH 5.

Elde edilen eğrilerden hesaplanan alan değerleri ve q değerlerine bakıldığında pH 2 de hemen hemen hiç metal iyonu tutulmadığı ve pH artması ile metal tutulma oranının giderek arttığı görülmektedir. Buna göre pH 5 te an fazla bakır iyonu tutulmuştur. Hesaplanan alan değerleri aşağıda verilmektedir;

Tablo 4.10. pH denemelerine ait breakthrough alanları.

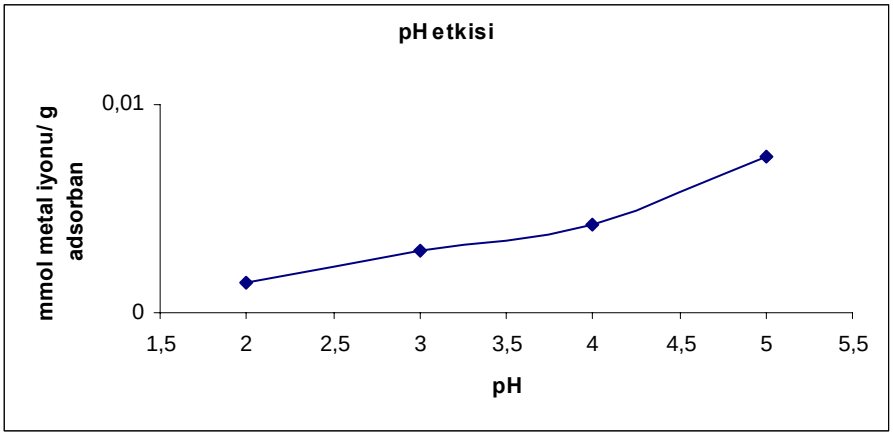
pH	***2***	***3***	***4***	***5***
Breakthrough alanları	0,71	2,11	2,13	4,66

Seçilen her üç parametre için de bulunan sonuçlar kesikli kap adsorpsiyon çalışması ile uyum halinde bulunmuştur. Bununla beraber bulunan breakthrough

alanlarının değerlerinden ‘q’ değerine geçilerek bu değerlerde grafiklerle gösterilmiş ve sonuçlar bir kez daha kesikli kap yöntemine ait sonuçlar ile mukayese edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları aşağıda verişmiştir.

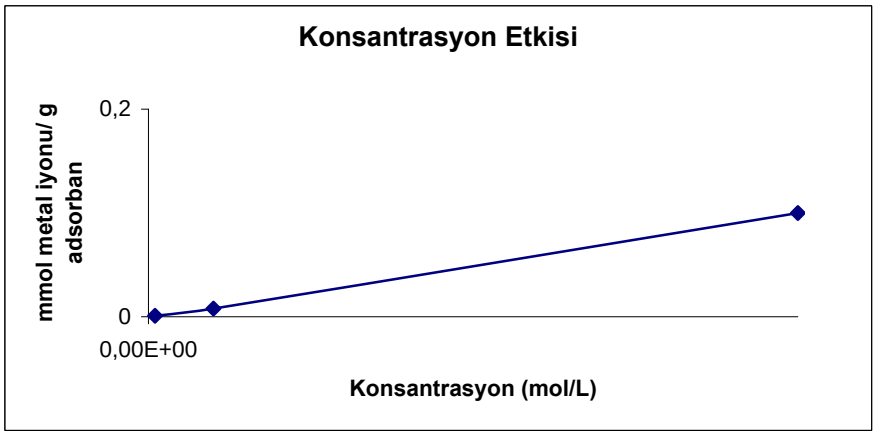
4.11. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.11.1. pH etkisi



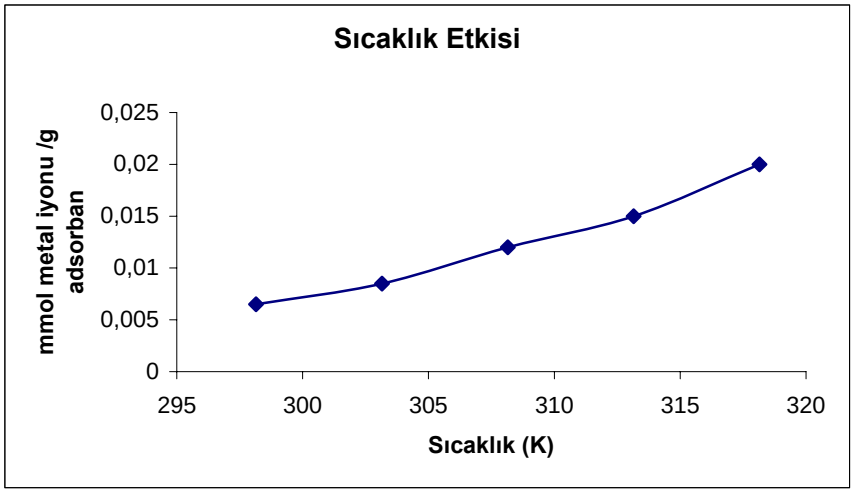
Şekil 4.58. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasında pH etkisi. (SiCI-I, 20^{o}C, 1.10^{-2} M çözelti ortamında)

4.11.2. Konsantrasyon etkisi



Şekil 4.59. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasında konsantrasyon etkisi. (SiCI-I, 20^{o}C, pH 5 çözelti ortamında)

4.11.3. Sıcaklık etkisi



Şekil 4.60. Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasında sıcaklık etkisi. (SiCI-I, 1.10^{-2} M, pH 5 çözelti ortamında)

Grafiklerden SiCI-I maddesine ait sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasının sonuçlar görülmektedir. Kesikli kap çalışması ile karşılaştırıldığında burada da pH, konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinin artması ile tutulan bakır iyonu miktarı yani sorpsiyon arttığı görülmektedir. Bu sonuç her iki sistemle çalışıldığında da adsorban maddenin yaklaşık olarak benzer sonuçları verdiğini göstermektedir. Deney sonuçlarında oluşan az miktardaki farklılıkların ise kesikli kap sisteminde süzme, yıkama işlemleri sırasında madde kaybının olma ihtimalinin fazla olmasından ileri gelebileceği düşünülmüştür.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada katı adsorban madde kullanılarak kesikli sistem ve sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katı madde olarak pek çok avantajından dolayı silika jel tercih edilmiştir. Silika jelin sahip olduğu bu avantajların yanında seçiciliğinin düşük olması gibi dezavantajı da bulunmaktadır. Bu sebeple ticari silika jelin direk olarak belirli bir veya birkaç metalin seçimli adsorpsiyonu için kullanılması pek mümkün olmamaktadır. Silika jeli daha seçimli hale getirmek için bazı organik maddelerin immobilizasyonu ile bu yüzeyler modifiye edilmek suretiyle immobilizasyon işlemi kimyasal bağlanma yolu ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için silanlama reaktifi olan 3-klorotrimetoksisilan bileşiği aktif silika jel ile muamele edilmiş ve –CI fonksiyonel uç gruplu silikalar elde edilmiştir. Bu fonksiyonel grup üzerinden, 4-kloroizonitroasetofenon 4-aminobenzohirazon (I), izonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon (II), benzofenon 4-aminobenzohidrazon (III) bileşikleri bağlanarak immobilizasyon daha ileri basamağa götürülmüştür. Elde edilen tekli tabaka yapıların karakterizasyonu, IR, elementel analiz, TGA, SEM metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapıların kesikli sistem ile adsorpsiyon çalışmaları Cu(II) metaline karşı yapılmıştır. Kesikli kap adsorpsiyon çalışmasının sonuçları;

- Adsorpsiyon çalışmalarında SiCI-I, SiCI-II, SiCI-III maddeleri adsorban madde olarak kullanılmış ve silika jel yüzeyinin gramı başına sırası ile 1,36, 1,43 ve 1,45 mmol organik bileşik immobilize edilmiştir.
- Kesikli kap adsorpsiyon çalışmalarında, sorbent miktarı artarken her üç adsorban için de % sorpsiyon artmış ve ilk iki adsorban için 0,05 g da son adsorban için ise 0,025 g da sorpsiyon maksimum değerine ulaşmıştır. Daha sonra sorbent miktarının artması ile % sorpsiton değişmeyerek sabit değerde devam etmiştir. Bulunan miktarlar optimum sorbent miktarları olarak alınmıştır.
- Zamanın sorpsiyon üzerine etkisi çalışması yapılmıştır. Sonuçta her üç adsorban için de zamanla önce adsorpsiyon artmış ancak, ortalama olarak

seçilen 120 dakika süreden sonra artmadan sabit değerde devam etmiştir. 120 dakika süre optimum adsorpsiyon süresi olarak kabul edilmiştir.

- pH 2-7 aralığında bakır çözeltileri kullanılarak pH ile sorpsiyonun değişimi çalışılmış ve % sorpsiyonun pH ile arttığı tespit edilmiştir. pH değeri 2-3 civarında iken sorpsiyon çok düşük, pH 5-5.5 civarında ise en yüksek olarak tespit edilmiştir. Dolayısı ile pH artması ile % sorpsiyon artmıştır.
- Değişik konsantrasyon aralığında (mg L^{-1}) bakır çözeltileri ile sorpsiyon değerinin değişimi çalışılmıştır. Burada da bakır konsantrasyonu artması ile % sorpsiyon artmış ve belirli bir konsantrasyon değerinde (20 mg L^{-1})sabit kalmıştır.
- Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygulanmıştır. Sonuçta sentezlenen tekli tabaka yapıların adsorpsiyon sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun davranış sergilemiştir. Bu sebeple adsorpsiyonun büyük oranda tek tabakalı olduğu düşünülmüştür. Bu sonuç Scatchart eğrileri ile de doğrulanmıştır. Adsorpsiyon sonuçları kısmen Freundlich izotermi ile de uyum içinde bulunmuştur. Ayrıca D-R izoterminden de hesaplanan 'E' değerleri 8-16 (kJ mol^{-1}) aralığında bulunmuştur. Bu sonuca göre sorpsiyonun ağırlıklı olarak kimyasal bağlanma yolu ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Kemisorpsiyon ile adsorpsiyonun gerçekleşmiş olması sebebi ile adsorpsiyon yüzeyinde şelatlaştırıcı etkisi olan grupların bulunduğu ve Cu(II) iyonlarının adsorban ile kompleks yaptığı kabul edilmektedir.
- Deneyler sonucunda termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Burada da her üç adsorban için de entropi değeri pozitif olarak bulunmuş ve adsorpsiyon ile entropi artmıştır. Entalpi değeri ise pozitif değer almıştır. Reaksiyonun endotermik olduğu düşünülmektedir. Serbest enerji ise negatif değer almıştır. Buna göre reaksiyonun kendiliğinden yürüyen mekanizma ile gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Kolon metodu kullanarak gerçekleştirilen sürekli sistem adsorpsiyon çalışmalarında adsorban madde olarak sadece SiCI-I maddesi kullanılmış ve pH, sıcaklık ve konsantrasyon değerine bağlı olarak sorpsiyonun değişimi gözlemlenmiştir. Sonuçta kesikli sistem adsorpsiyon çalışmasına benzer olarak

sıcaklık, pH konsantrasyon artması ile adsorban yüzeyde tutulan bakır (mmol metal iyonu / g adsorban) iyonlarının arttığı tespit edilmiştir.

- Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmasının sonuçları Origin 6 programına aktarılarak 'breakthrough alanları' değerleri hesaplanmıştır. Bu alanlarda da sıcaklık, pH konsantrasyon artması ile adsorban yüzeyde tutulan bakır iyonunun arttığı görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Ahmad, S., Khalid, N., Daud, M., 2002, Adsorption studies of lead on lateritic minerals from aqueous media, Sep. Sci. and Technol., 37(2), 343-362.

Akl, M.A.A., Kenawy, I.M.M., Lasheen, R.R., 2004, Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for their determination in natural aqueous systems, Microchemical Journal, 78, 143-156.

Andresa, J.S., Reis, R.M., Gonzalez, E.P., Santos, L.S., Eberlin, M.N., Nascente, P.A.P., Tanimoto, S.T., Machado, S.A.S., Filho, U.P.R., 2005, Adsorption of silanes bearing nitrogenated Lewis bases on SiO_2/Si(100) model surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 303-309.

Antonio, P., Ihac, K., Suarez-Iha, M.E.V., 2004, Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms, Talanta, 64, 484-490.

Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hızal, J., 1998, Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), Wat. Res., 2, 430-440.

Arakaki, L.N.H., Airoldi, A.G., 2000, Ethylenimine in the synthetic routes of a new silyating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel, Polyhedron, 19, 367-373.

Arakaki, L.N.H., Espinola, J.G.P., Oliveira, S.F., Freitas, J.M.P., Gouveia, A.G., Airoldi, C., 2002, Chemisorption of Cu(II) chloride and nitrate in aqueous and non-aqueous solutions on matrix containing ethylenimine anchored on thiol modified silica gel surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 203, 129-136.

Arakaki, L.N.H., Filha, V.L.S.A., Sousa, K.S., Aguirar, F.P., Fonseca, M.G., Esp'ınola, J.G.P., 2006, Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, and Hg, Thermochimica Acta, 440, 176-180.

Arslan, G., 2004, Baz polimerik sorbentlerin toksik metallerle sorpsiyon, iyon değiştirme ve şelatlaşma özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Doktora Tezi, Konya.

Atkins, P. W., Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.

Ayadim, M., J.Ph. Soumillion, 1995, Tetrahedron Letters, 36, 4615.

Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.-T., Evall, J., Whitesides, G.M.,and Nuzzo, R.G., Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. J. Am. Chem. Soc., 1989. 111: p. 321-335.

Balköse, D., Köktürk, U., Yılmaz, H., 1999, A study of cobaltus chloride dispersion on the surface of the silica gel, Applied Surface Science, 147, 77-84.

Bascetin, E., Haznedaroğlu, H., Erkol, A.Y., 2003, The adsorption behaviour of cesium on silica gel, Applied Radiation and Isotopes, 59, 5-9.

Belaib, F., Meniai, A.H., Lehocine, M.B., Mansri, A., Morcellet, M., Bacquet, M., Martel, B., 2004, A macroscopic study of the retention capacity of copper by polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials, Desalination, 166, 371-377.

Benito, J. G., 2003, The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging, Journal of colloid and interface science, 267, 326-332.

Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.

Berno, B., 1996, The preparation, characterization and application of thin film devices, Dr. tezi.

Blount, H.N., Janzen, E.G., 1980, Spin trapping with covalently immobilized α-Phenyl-N[(1-Hydroxy-2-methyl)-2propyl] nitrone J. Phys. Chem, 557-558.

Borgo, C.A., Gushikem, Y., 2002, Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li^+, Na^+, and K^+ from aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, 246, 343-347.

Buszewski, B., Jezierska, M., Welniak, M., Berek, Dusan, 1998, Survey and trends in the preparation of chemically bonded phases for liquid chromatographic analysis, J. High Resol. Chromatogr., 21, 267-281.

Çabuk, A., Akar, T., Tunalı, S., Tabak, Ö., 2006, Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb(II), Journal of Hazardous Materials.

Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Lopes, E.C.N., Silva, R.G., 2004, Kinetics and equilibrium parameters of hg(ıı) adsorption on silica–dithizone, Journal of Colloid and Interface Science 272, 271–276.

Cestari, A.R., Viera, E.F.S., Nascimento, A.J.P., Oliveira, F.J.R., Bruns, R.E., Airoldi, C., 2001, New factorial desing to evaluate chemisorption of divalent metals on aminated silicas, J Colloid and Interfaces Sci., 241, 45-51.

Chaki, N.K., Aslam, M., Sharma, J., Vıjayamingohanan, K., 2001, Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry, Proc. Indian Acad. Sci., 113, 659-670.

Colli, M., Girony, A., Molina, V., Marchetti, R., Eril, M.G., Lucarelli, C., 1991, Chromatographia, 32, 113.

Cornejo, A., Fraile, J.M., Garcia, J.I., Gil, M.J., Merino, V. M., Mayoral, J.A., 2003, Immobilizing a single pybox ligand onto a library of solid supports, Molecular Diversity, 6, 93-105.

Cruz, F.D., Driaf, K., Berthier, C., Lameille, J.-M., Armand, F., 1999, Study of a self-assembled porphyrin monomolecular layer obtained by metal complexation, Thin Solid Films, 349, 155-161.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Say, R., Emir, S., Patır, S.,2003, Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal, Separation and Purification Technology 30, 3–10.

Deorkar, N.V., Tavlarides, L.L., 1997, A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead, Hydrometallurgy, 46, 121-125.

Dubinin, M.M., 1989, Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, Pure &Appl. Chem., 61, 1841-1843.

Espinola, J.G.P., Oliveira, S.F., Lemus, W.E.S., Souza, A.G., Airoldi, C., Moreira, J.C.A., 2000, Chemisorption of Cu^{II} and Co^{II} chlorides and β-diketonates on silica gel functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 166, 45-50.

Fairbank, R.W.P., Wirth, M.J., 1999, Role of surface-adsorbed water in the horizontal polymerization of trichlorosilanes, Journal of Chromatography A, 830, 285-291.

Fang, G.Z., Tan, J., Yan, X.P., 2005, An ion-imprinted functuonalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a sol-gel process for selective solid-phase extraction of cadmium(II), Anal. Chem., 77, 1734-1739.

Filha, M.G., Wanderley, A.F., Sousa, K.S., Esp'ınola, J.G.P., Fonseca, M.G., Arakaki, T., Arakaki, L.N.H., 2006, Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.

Flink, S., Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D.N., 2001, Functionalization os self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions, J of Physical Organic Chemistry, 14, 407-415.

Gambero, A., Kubota, L.T., Gushıkem, Y., Airoldi, C., Granjerio, J.M., Taga, E.M., Alcantara, E.F.C., 1997, Use of chemically modified silica with b-diketoamine groups for separation of a-lactoalbumin from bovine milk whey by affinity chromatography, Journal Of Colloıd And Interface Science 185, 313–316.

Gezici, O., 2004, Hümik asitlerin katı faz ekstraksiyon sisteminde kullanımı, Selçul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Gooding, J.J., Hıbbert, D.B., 1997, The application of self- assembled alkanethiol monolayers to enzyme biosensors.

Goswami, A., Singh, A.K., 2002, Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelting matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, Analytica Chimica Acta, 454, 229-240.

Groszek, A.J., 1997, Irreversible and reversible adsorption of some heavy transition metals on graphitic carbons from dilute aqueous solutions, Carbon, 35, 1329-1337.

Gulino, A., Bazzano, S., Condorelli, G.G., Giuffrida, S., Mineo, P., Satriano, C., Scamporrino, E., Ventimiglia, G., Vitalini, D., Fragala, I., 2005, Engineered

silica surfaces with an assembled C_{60} fullerene monolayer, Chem. Matter., 17, 1079-1084.

Guo-Hua, X., Higashitani, K., 2000, Formation of OTS self-assembled monolayer on glass surface investigated by AFM, J Zhejiang University Sci., 1, 162-170.

Hasany, S.M., Saeed, M.M., Ahmed, M., 2000, Adsorption isotherms and thermodynamic profile of Co(II)-SCN complex uptake on polyurethane foam, Sep. Sci. and Technol., 35(3), 379-394.

Hızal, J., Apak, R., 2006, Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid, J Colloid and Interfaces Sci., 295, 1-13.

Ho, M., 1993, Characterization of the structure and bonding adsorbates on model silica surfaces, Dr., tezi.

Jääskeläinen, E., Paatero, E., Nyman, B., 1998, Adsorption of hydroxyoxime-based extractants on silica and mica particles in copper extraction processes, Hydrometallurgy, 49, 151-166.

Jain, C.K., Sharma, M.K., 2002, Adsorption of cadmiumon bed sediments of river hindon: adsorption models and kinetics, Water, Air, and Soil Pollution, 137, 1-19.

Jal, P.K., Dutta, R.K., Sudarshan, M., Saha, A., Bhattacharyya, S.N., Chintalapudi, S.N., Mishra, B.K., 2001, Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis, Talanta, 55, 233-240.

Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., 2004, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, Talanta, 62, 1005-1028.

Karipcin, F., 2001, Bis(fenilglioksim)metan türevleri ve metal komplekslerinin sentezi, selçuk Üniversitesi, Konya.

Kim, J.S., Yi, J., 1999, Selective removal of copper ions from aqueous solutions using modified silica beads impregnated with LIX 84, J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 544-550.

Kim, J.S., Yi, J., 1999, The removal of copper ions from aqueous solutions using silica supports immobilized with 2-hydrxy-5-nonylacetophenoneoxime, Separation Science and Technol., 34, 2957-2971.

Kong, D.S., Wan, L.J., Han, M.J., Pan, G.B., Lei, S.B., Bai, C.L., Chen, S.H., 2002, Self-assembled monolayer of a Schiff base on Au(111) surface: electrochemistry and electrochemical STM study, Electrochimica Acta, 48, 303-309.

L.A. de Melo Gomes, P. de Magalhães Padilha, J.C. Moreira, N.L.D.Filho, Y. Gushikem, J. Braz., 1998 Chem. Soc. 9 494.

Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q., Liu, M., 2004, Preparation and characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 1040, 53-61.

Madrakian, T., Afkhami, A., Zolfigol, M.A., Solgi, M., 2006, Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, Journal of Hazardous Materials, B128, 67-72.

Mahmoud, M.E., El-Essawi, M.M., Kholeif, S.A., Fathalla, E.M.I., 2004, Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives, Analytica Chimica Acta, 525, 123-132.

Majdan, M., Pikus, S., Kowalska, M., Plaksa, A.G., Staszczuk, P., Fuks, L., Skrzypek, H., 2003, Equilibrium study of selected divalent *d*-electron metals adsorption on A-type zeolite, Journal of Colloid and Interface Science 262, 321–330.

Malmsten, M., Siegel, G., Becker, A., 2001, A model substrate for ellipsometry studies of lipoprotein deposition at the endothelium, J Colloid and Interface Science, 240, 372-374.

Matthews, J.R., Tuncel, D., Jacobs, R.M.J., Bain, C.D., Anderson, H.L., 2003, Surfaces designed for charge reversal, J. American Chemical Soc., 125, 6428-6433.

McElwee, J., Helmy, R., Fadeev, A.Y., 2005, Thermal stability organic monolayers chemically grafted to minerals, Journal of Colloid and İnterfaces, 285, 551-556.

Meyer, T., Prause, S., Spange, S., Friedrich, M., 2001, Selective ion pair adsorption of cobalt and copper salts on cationically produced poly(1,3-

divinylimidazolid-2-one)/silica hybrid particles, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 335-342.

Morrow, B.A., McFarlan, A.J., 1992, Surface vibrational models of silanol groups on silica, J. Phys. Chem, 96, 1395-1400.

Navarro, R.R., Sumi, K., Matsumura, M., 1999, Improved metal affinity of chelatıng adsorbents through graft polymerızatıon, Wat. Res. 33, 2037-2044.

Offord, D.A., 1995, The formation and study of self assembled monolayers with molecular recognition and catalytic properties, Dr. tezi.

Park, S.J., Kim, Y.M., 2005, Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers, Materials Science and Engineering A 391, 121–123.

Pekin, B., 1996, Fizikokimya 2, Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitapevi, İstanbul.

Pesek, J.J., Matyska, M.T., Williamsen, E.J., Evanchic, M., Hazari, V., Konjuh, K., Takhar, S., Tranchina, R., 1997, Synthesis and characterization of alkyl bonded phases from a silica hydride via hydrosilation with free radical initiation, Journal of Chromatography A, 786, 219-228.

Petri, A., Gambicorti, T., Salvadori, P., 2004, Covalent immobilization of chloroperxidase on silica gel and properties of the immobilized biocatalyst, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 27, 103-106.

Polli, A.D., Wagner, T., Fischer, A., Weinberg, G., Jentoft, F.C., Schlögl, R., Rühle, M., 2000, Structual characterization of ZrO_2 thin films produced via self-assembled monolayer-mediated deposition from aqueous dispersion, Thin Solid Films, 379, 122-127.

Prado, A. G. S. and Airoldi, C., 2000, The pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) immobilized on silica ge surface, Journal of Colloid and Interface Science, 236,161-165.

Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2001, Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, Analytica Chimica Acta, 432, 201-211.

Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2002, Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas, J. Matter Chem., 12, 3823-3826.

Prado, A.G.S., Arakaki, L.N.H., Airoldi, C., 2001,Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesis via the sol-gel process, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2206-2209.

Prado, A.G.S., Tosta, A.H., Airoldi, .C., 2004, Adsorption, separation, and thermo chemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behaviour, J Colloid and Interface sci., 269, 259-264.

Prasad, B.B., Banerjee, S., 2003, Preparation, characterization and performance of a silica gel bonded molecularly imprinted polymer for selective recognition and enrichment of β-lactam antibiotics, Reactive&Functional polymers, 55, 159-169.

Quinones, I., Guıochon, G., 1996, Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich İsoterm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, journal of Colloid and Interface Science, 183, 57-67.

Rele, M., Kapoor, S., Salvi, V., Nair, C.K.K., Mukherjee, 2004, Redox reactions and fluorescence spectroscopic behavior of trifluoperazine at the surface of colloidal silica, Biophysical Chemistry, 109, 113-119.

Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., Motomizu, S., 2005, Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES, Talanta, 66, 136-144.

Sales, J. A. A., Airoldi, C., 2003, Epoxide silylant agent etylenediamine reaction product anchored on silica gel-thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solid/liquid interface, Journal of Non-Crystalline Solids, 330, 142-149.

Sales, J. A. A., Airoldi, C., 2004, Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane+ propane-1,3-diamine immobilized on silica gel, Thermocihimica Acta, X,X-X.

Sales, J. A. A., Faira, P.F., Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2004, Attachment of 2-aminomethylpyrridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, Polyhedron, 23, 719-725.

Sales, J. A. A., Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2002, The incorporation of propane- 1,3-diamine into silyant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes, Polyhedron, 21, 2647-2651.

Santos, E. A., Pagano, R. L., Simoni, J. A., Aroldi, C., Cestari, A. R., Viera, E. F. S., 2002, The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201, 275-282.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

Savargaonkar, N., Uner, D., Pruski, M., King, T.S., 2002, Kinetics of hydrogen adsorption and desorption on silica-supported Pt, Rh, and Ru catalysts studied by solid state ^{1}H NMR, Langmuir, 18, 4005-4009.

Sekine, T., Nakatani, K., 2002, Interparticle diffusion and adsorption isotherm for sorption in silica gel studied by single –microparticle injection and microabsorption methods, Langmuir, 18, 694-697.

Serra, R., Mas, F., Cruz, J.M.D., Arino, C., Esteba M, 2000, Heterogeneity of Cd(II)-Macromolecule Systems: A Potentiometric Study, Electroanalysis, 12, No 1.

Shoresh, S.F., Hüsing, N., Avnir, D., 2001, Adsorption/desorption characteristics of cis-platin on mercapto-silylated silica surfaces, Langmuir, 17, 5958-5963.

Simoni, J.A., Airoldi, C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2000, Energetics of the interaction of ethylamine and acidic sites of immobilized complexes on SH-modified silica gel, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 166, 109-113.

Skoog, U.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Instrumental analysis, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık.

Smith, G.C., Norris, C., Binns, C., 1984, Angle-resolved photoemission from a copper monolayer on silver (100), J. Phys. C: Solid State Phys., 17, 4389-4397.

Sukhan, V.V., Zaporozhets, O.,ALipkovskaya, N.A., Pogasii, L.B., Chuiko, A.A. Zh., 1994, Anal. Khim. 40, 700.

Tian, F., Zhu, G., 2004, Toluidine blue modified self-assembled silica gel coated gold electrode as biosensor for NADH, Sensors and Actuators B, 97, 103-108.

Ulman, A., 1991, An introduction to ultra thin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly, Academic Pres,Inc.

Ulman, A., 1996, Formation and structure of self-assembled monolayers, Chem. Rev., 96, 1533, 1554.

Ünlü, N., 2004, Bazı toksik metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerinde adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Doktora Tezi, Konya.

Viera, E.F.S., Cestari, A.R., Simoni, J.A., Airoldi, C., 1999, Use of titration to determine thermochemical data for ineraction of cations with mercapto-modified silica gel, Thermocihimica Acta, 328, 247-252.

Wang, M., Liechti, K.M., Wang, Q., White, J.M., 2005, Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity, Langmuir, 21, 1848-1857.

Wang, W., Zhai, J., Bai, F., 2002, Growth of long CdS nanowires using a carboxylic acid-functionalized self-assembled monolayer as substrate, Chemical Physics Letters 366, 165-169.

Xi, F., Wu, J., 2004, Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent, Journal of Chromatography A, 1057, 41-47.

Xi, F., Wu, J., 2006, Preparation of macroporous chitosan layer coated on silica gel and its application to affinity chromatography for tyripsin inhibitor purification, Reactive&Functuonal Polymers.

Xi, F., Wu, J., Jia, Z., Lin, X., 2005, Preparation and characterization of tryipsin immobilized on silica gel supported macroporous chitosan bead, Process Biochemistry, 40, 2833-2840.

Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G.E., Busche, B.J., 2004, Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), Analytica Chimica Acta, 502, 207-212.

Zaporozhets, O.A., Tsyukalo, L.Y., 2002, Xylenol orange adsorbed on silica surfaces as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy, Talanta, 58, 861-868.

Zolfigol, M.A., Madrakian, T., Ghaemi, E., Afkhami, A., Azizian, S., Afshar, S., 2002, Synthesis of morpholinated and 8-hydroxyquinolinated silica gel and their application to water softening, Green Chemistry, 4, 611-614.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Mersin'in Anamur ilçesinde doğan İlkay Hilal GÜBBÜK ilk öğrenimini Anamur'da orta öğrenimini ise Konya'da tamamladı. Lisans öğrenimi için 1993 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1997 yılında mezun oldu. 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisans çalışmasını Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda 2000 yılında mezun olarak tamamladı. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Evlidir.